

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-200635

(P2005-200635A)

(43) 公開日 平成17年7月28日(2005.7.28)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08J 7/00	C08J 7/00 305	3E086
B32B 7/02	C08J 7/00 CER	4F073
B32B 27/18	C08J 7/00 CEZ	4F100
B65D 65/40	B32B 7/02	4J002
C08K 3/04	B32B 27/18 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 60 O L 外国語出願 (全 81 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-345456 (P2004-345456)
 (22) 出願日 平成16年11月30日 (2004.11.30)
 (31) 優先権主張番号 725209
 (32) 優先日 平成15年12月1日 (2003.12.1)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 500256772
 クライオバック・インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国、サウス・カロライナ・2
 9334、ダンカン、ビー・オー・ボック
 ス・464、ロジャーズ・ブリッジ・ロー
 ド・100
 (74) 代理人 100062007
 弁理士 川口 義雄
 (74) 代理人 100113332
 弁理士 一入 章夫
 (74) 代理人 100114188
 弁理士 小野 誠
 (74) 代理人 100103920
 弁理士 大崎 勝真

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィルムの気体透過率の増加方法

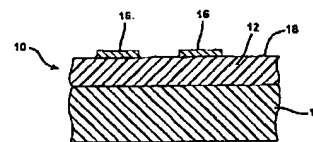
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 包装用フィルムの気体透過率の増加方法を提供する。

【解決手段】 フィルムの重量を基にして少なくとも約0.001重量%の単一壁カーボンナノチューブ材料を含む包装用フィルムを提供する段階を含む。包装用フィルムの酸素透過率を少なくとも約100cc(STP)/m²・日(1気圧, 0%RH, 23℃)増加するために有効な量の放射線エネルギーを包装用フィルムに照射する包装用フィルムの気体透過率の増加方法。

【選択図】 図1

FIG. 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フィルムの重量を基にして少なくとも約 0.001 重量%の単一壁カーボンナノチューブ材料を含む包装用フィルムを提供する段階と、および

相対湿度 0% 及び 23℃ で測定した場合に包装用フィルムの酸素透過率を少なくとも約 100 cm^3 (標準温度及び圧力) / m^2 / 日 / 酸素差圧 1 気圧増加するために有効な量の放射線エネルギーを包装用フィルムに照射する段階と

を含む包装用フィルムの気体透過率の増加方法。

【請求項 2】

放射線エネルギー量が最大約 30 秒間の持続時間内に放出される少なくとも約 0.01 mJ / cm^2 の表面線量の非電離放射線を含む請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 3】

放射線エネルギー量が最大約 10 秒間の持続時間内に放出される少なくとも約 $1 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の表面線量の非電離放射線を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

放射線照射段階が包装用フィルムの表面に少なくとも約 $10 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の放射線強度の非電離放射線を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

放射線照射段階が包装用フィルムの表面に少なくとも約 $50 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の放射線強度の非電離放射線を含む請求項 1 に記載の方法。 20

【請求項 6】

放射線照射段階が包装用フィルムの表面に少なくとも約 $100 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の放射線強度の非電離放射線を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

放射線照射段階が包装用フィルムの表面に少なくとも約 $500 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の放射線強度の非電離放射線を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

放射線エネルギー量が最大約 30 秒間の持続時間内に放出される少なくとも約 0.1 kGy の吸収線量の包装用フィルムに吸収される電離放射線を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

放射線エネルギー量が最大約 5 秒間の持続時間内に放出される少なくとも約 10 kGy の吸収線量の包装用フィルムに吸収される電離放射線を含む請求項 1 に記載の方法。 30

【請求項 10】

提供段階の包装用フィルムが包装用フィルムにおける単一壁カーボンナノチューブ材料の合計量の重量を基にして少なくとも約 50% の単一壁カーボンナノチューブ材料を含む少なくとも 1 層を含み、放射線エネルギー量が最大約 30 秒間の持続時間内に放出される少なくとも約 0.1 kGy の吸収線量の少なくとも 1 層に吸収される電離放射線を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

提供段階の包装用フィルムが包装用フィルムにおける単一壁カーボンナノチューブ材料の合計量の重量を基にして少なくとも約 50% の単一壁カーボンナノチューブ材料を含む少なくとも 1 個の層を含み、放射線エネルギー量が最大約 5 秒間の持続時間内に放出される少なくとも約 10 kGy の吸収線量の少なくとも 1 層に吸収される非電離放射線を含む請求項 1 に記載の方法。 40

【請求項 12】

提供段階の包装用フィルムが相対湿度 0% 及び 23℃ で測定した場合に最大約 100 cm^3 (標準温度及び圧力) / m^2 / 日 / 酸素差圧 1 気圧の酸素透過率をもつ請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

提供段階の包装用フィルムが相対湿度 0% 及び 23℃ で測定した場合に最大約 50 cm^3 50

³ (標準温度及び圧力) / m² / 日 / 酸素差圧 1 気圧の酸素透過率をもつ請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

提供段階の包装用フィルムが相対湿度 0 % 及び 23 °C で測定した場合に最大約 10 cm³ (標準温度及び圧力) / m² / 日 / 酸素差圧 1 気圧の酸素透過率をもつ請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 5】

照射段階が相対湿度 0 % 及び 23 °C で測定した場合に包装用フィルムの酸素透過率を少なくとも約 1, 000 cm³ (標準温度及び圧力) / m² / 日 / 酸素差圧 1 気圧増加させる請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 1 6】

照射段階が相対湿度 0 % 及び 23 °C で測定した場合に包装用フィルムの酸素透過率を少なくとも約 10, 000 cm³ (標準温度及び圧力) / m² / 日 / 酸素差圧 1 気圧増加させる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 7】

提供段階の包装用フィルムが相対湿度 0 % 及び 23 °C で測定した場合に最大約 100 cm³ (標準温度及び圧力) / m² / 日 / 酸素差圧 1 気圧の酸素透過率をもち、照射段階後の包装用フィルムが相対湿度 0 % 及び 23 °C で測定した場合に少なくとも約 1, 000 cm³ (標準温度及び圧力) / m² / 日 / 酸素差圧 1 気圧の酸素透過率をもつ請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 1 8】

提供段階の包装用フィルムがエチレン／ビニルアルコールコポリマー、ポリビニルアルコール、塩化ビニリデンポリマー、ポリアルキレンカーボネート、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、及びポリアミドの 1 種以上から選択される酸素遮断ポリマー 100 重量部と、酸素遮断ポリマー 100 重量部当たり少なくとも約 0. 001 重量部の単一壁カーボンナノチューブ材料を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 9】

提供段階の包装用フィルムが酸素遮断ポリマーの少なくとも一部と単一壁カーボンナノチューブ材料の少なくとも一部を含む少なくとも 1 層を含む請求項 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 0】

提供段階の包装用フィルムが包装用フィルムにおける酸素遮断ポリマーの合計量の重量を基にして少なくとも約 50 % の酸素遮断ポリマーと、および包装用フィルムにおける単一壁カーボンナノチューブ材料の合計量の重量を基にして少なくとも約 50 % の単一壁カーボンナノチューブ材料を含む少なくとも 1 層とを含む請求項 1 8 に記載の方法。

30

【請求項 2 1】

提供段階の包装用フィルムが包装用フィルムにおける酸素遮断ポリマーの合計量の重量を基にして少なくとも約 90 % の酸素遮断ポリマーと、および包装用フィルムにおける単一壁カーボンナノチューブ材料の合計量の重量を基にして少なくとも約 90 % の単一壁カーボンナノチューブ材料とを含む少なくとも 1 層を含む請求項 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 2】

酸素遮断ポリマーがエチレン／ビニルアルコールコポリマーを含み、提供段階の包装用フィルムが酸素遮断ポリマー 100 重量部当たり少なくとも約 0. 1 重量部の単一壁カーボンナノチューブ材料を含む請求項 1 8 に記載の方法。

40

【請求項 2 3】

酸素遮断ポリマーが塩化ビニリデンポリマーを含み、提供段階の包装用フィルムが酸素遮断ポリマー 100 重量部当たり少なくとも約 0. 1 重量部の単一壁カーボンナノチューブ材料を含む請求項 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 4】

酸素遮断ポリマーがポリアミドを含み、提供段階の包装用フィルムが酸素遮断ポリマー 100 重量部当たり少なくとも約 0. 1 重量部の単一壁カーボンナノチューブ材料を含む

50

請求項 18 に記載の方法。

【請求項 25】

提供段階の包装用フィルムがポリビニルアルコール、ポリアルキレンカーボネート、ポリエステル、及びポリアクリロニトリルの 1 種以上から選択される酸素遮断ポリマー 100 重量部と、および酸素遮断ポリマー 100 重量部当たり少なくとも約 0.1 重量部の単一壁カーボンナノチューブ材料とを含む請求項 18 に記載の方法。

【請求項 26】

有効量の放射線エネルギーを照射する段階が最大約 30 秒間まで実施される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 27】

有効量の放射線エネルギーを照射する段階が最大約 10 秒間まで実施される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 28】

有効量の放射線エネルギーを照射する段階が最大約 1 秒間まで実施される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 29】

有効量の放射線エネルギーを照射する段階が最大約 0.01 秒間まで実施される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 30】

放射線照射段階が少なくとも約 50 % の可視光エネルギーを含む有効量の非電離放射線を照射する段階を含む請求項 1 に記載の方法。 20

【請求項 31】

放射線照射段階が少なくとも約 50 % の赤外光エネルギーを含む有効量の非電離放射線を照射する段階を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 32】

放射線照射段階が少なくとも約 50 % の紫外光エネルギーを含む有効量の非電離放射線を照射する段階を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 33】

放射線照射段階が少なくとも約 50 % の電子ビームエネルギーを含む有効量の電離放射線を照射する段階を含む請求項 1 に記載の方法。 30

【請求項 34】

放射線照射段階が少なくとも約 50 % の X 線エネルギーを含む有効量の電離放射線を照射する段階を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 35】

照射段階の有効量の放射線エネルギーが少なくとも 2 パルスにより不連続に放出される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 36】

提供段階の包装用フィルムが層の重量を基にして少なくとも約 0.5 重量 % の単一壁カーボンナノチューブ材料を含む少なくとも 1 層を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 37】

提供段階の包装用フィルムが層の重量を基にして少なくとも約 1 重量 % の単一壁カーボンナノチューブ材料を含む少なくとも 1 層を含む請求項 1 に記載の方法。 40

【請求項 38】

提供段階の包装用フィルムが層の重量を基にして少なくとも約 5 重量 % の単一壁カーボンナノチューブ材料を含む少なくとも 1 層を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 39】

照射段階が提供段階の包装用フィルムに存在する単一壁カーボンナノチューブ材料の少なくとも一部を構造的に破壊する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 40】

照射段階が提供段階の包装用フィルムに存在する単一壁カーボンナノチューブ材料の少 50

なくとも約 50 重量%を構造的に破壊する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4 1】

提供段階の包装用フィルムが無孔であり、有効量の放射線エネルギーを包装用フィルムに照射する段階が包装用フィルムに複数の孔を開ける請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4 2】

提供段階の包装用フィルムが包装用フィルムにおける単一壁カーボンナノチューブ材料の合計量の重量を基にして少なくとも約 50 %の単一壁カーボンナノチューブ材料と、および包装用フィルムの総厚の最大約 50 %の厚みを含む第 1 の層とを含み、提供段階の包装用フィルムが無孔であり、有効量の放射線エネルギーを包装用フィルムに照射する段階が包装用フィルムに複数の孔を開ける請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 4 3】

包装用フィルムがフィルムの外層と、フィルムの外層により支持された 1 個以上の不連続領域とを含み、前記 1 個以上の不連続領域が単一壁カーボンナノチューブ材料の少なくとも一部を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4 4】

包装用フィルムがフィルムの外層と、およびフィルムの外層により支持された 1 個以上の不連続領域とを含み、前記 1 個以上の不連続領域が熱可塑性ポリマーと単一壁カーボンナノチューブ材料の少なくとも一部を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4 5】

エチレン/ビニルアルコールコポリマー、ポリビニルアルコール、塩化ビニリデンポリマー、ポリアルキレンカーボネート、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、及びポリアミドの 1 種以上から選択される酸素遮断ポリマー 100 重量部と、および酸素遮断ポリマー 100 重量部当たり少なくとも約 0.001 重量部の単一壁カーボンナノチューブ材料を含む少なくとも 1 層とを含む包装用フィルム。

20

【請求項 4 6】

前記少なくとも 1 層が前記少なくとも 1 層の重量を基にして少なくとも約 50 %の酸素遮断ポリマーと、および少なくとも約 0.001 %の単一壁カーボンナノチューブ材料とを含む請求項 4 5 に記載のフィルム。

【請求項 4 7】

前記少なくとも 1 層が前記少なくとも 1 層の重量を基にして少なくとも約 80 %の酸素遮断ポリマーと、および少なくとも約 0.1 %の単一壁カーボンナノチューブ材料とを含む請求項 4 5 に記載のフィルム。

30

【請求項 4 8】

酸素遮断ポリマーがエチレン/ビニルアルコールコポリマーを含む請求項 4 5 に記載のフィルム。

【請求項 4 9】

酸素遮断ポリマーが塩化ビニリデンポリマーを含む請求項 4 5 に記載のフィルム。

【請求項 5 0】

酸素遮断ポリマーがポリビニルアルコール、ポリアルキレンカーボネート、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、及びポリアミドの 1 種以上から選択される請求項 4 5 に記載のフィルム。

40

【請求項 5 1】

提供段階の包装用フィルムが少なくとも約 85 %の平均透明度をもつ請求項 4 5 に記載のフィルム。

【請求項 5 2】

請求項 4 5 に記載の包装用フィルムを含む、内部スペースを規定するパッケージと、パッケージの内部スペースに封入された食品と、およびパッケージの内部スペースに封入された調整気相とを含む包装食品。

【請求項 5 3】

請求項 5 2 に記載の包装食品を提供する段階と、および相対湿度 0 %及び 23 °C で測定

50

した場合に包装用フィルムの酸素透過率を少なくとも約 100 cm^3 (標準温度及び圧力) / m^2 / 日 / 酸素差圧 1 気圧増加するために有効な量の放射線エネルギーを包装食品の包装用フィルムに照射する段階とを含む包装食品の供給方法。

【請求項 54】

少なくとも 1 層と、および前記少なくとも 1 層により支持された 1 個以上の不連続領域とを含み、前記 1 個以上の不連続領域がフィルムの重量を基にして少なくとも約 0.001 重量%の単一壁カーボンナノチューブ材料を含む包装用フィルム。

【請求項 55】

前記少なくとも 1 層が外層である請求項 54 に記載のフィルム。

【請求項 56】

前記少なくとも 1 層がフィルムの内層であり、前記 1 個以上の不連続領域がフィルムの少なくとも 2 層の間に配置されている請求項 54 に記載のフィルム。

【請求項 57】

前記 1 個以上の不連続領域が 1 種以上の熱可塑性ポリマーを含む請求項 54 に記載のフィルム。

【請求項 58】

フィルムがエチレン/ビニルアルコールコポリマー、ポリビニルアルコール、塩化ビニリデンポリマー、ポリアルキレンカーボネート、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、及びポリアミドの 1 種以上から選択される酸素遮断ポリマー 100 重量部と、酸素遮断ポリマー 100 重量部当たり少なくとも約 0.001 重量部の単一壁カーボンナノチューブ材料を含む請求項 57 に記載のフィルム。

【請求項 59】

前記 1 個以上の不連続領域が 1 種以上の印刷インクを含む請求項 58 に記載のフィルム。

【請求項 60】

フィルムの重量を基にして少なくとも約 0.001 重量%の単一壁カーボンナノチューブ材料を含む包装用フィルムを提供する段階と、および包装用フィルムの水蒸気透過率を少なくとも約 $5 \text{ g} / 100 \text{ in}^2 \cdot 24 \text{ 時間}$ (湿度 100%, 23℃) 増加するために有効な量の放射線エネルギーを包装用フィルムに照射する段階とを含む包装用フィルムの気体透過率の増加方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は包装用フィルム、より詳細には包装用フィルムの気体透過率の増加方法に関する。

【背景技術】

【0002】

周囲空気の組成(例えば酸素濃度)及び/又は条件(例えば圧力)と異なる包装気相内に製品を包装すると有用な場合がある。例えば、生赤身肉を調整気相内に包装すると、包装した生赤身肉の賞味期間を延ばすことができる。調整気相は酸素約 0.5 容量%未満又は酸素約 0.05 容量%未満等の低酸素量とすることができる。

【0003】

しかし、低酸素気相内に包装した生赤身肉は一般に小売客に好まれない紫色になる。従って、パッケージがスーパーマーケットや他の小売店に到着してからパッケージ内の調整気相の組成及び/又は条件を周囲空気に近づけることが望ましいと思われる。例えば、精肉を小売陳列に適した赤色に「輝かせる」ように周囲空気からの酸素をパッケージの内側に到達させることができる。

【0004】

食品を低酸素環境で輸送し、消費者に陳列する前に食品を小売店で輝かせるように迅速に酸素を導入することができるパッケージデザインには数種のものがある。例えば、各々

10

20

30

40

50

その開示内容全体を参照して本明細書に組込む米国特許第5, 591, 468号、5, 686, 126号、5, 779, 050号、5, 919, 547号、及び6, 032, 800号参照。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

このようなパッケージとしては例えば比較的酸素透過性のフィルムと比較的酸素非透過性のフィルムに分離（例えば手で剥離）することができるラミネート等の剥離性ラミネートが挙げられる。生赤身肉製品を支持するトレイ等の支持部材にこのようなラミネートをシールすると、内部調整気相をその調整条件に維持するために比較的低い酸素透過率をもつ低酸素調整気相密閉パッケージを形成することができる。小売店で比較的酸素透過性のフィルムをトレイにシールしたまま比較的酸素非透過性のフィルムをラミネートから剥離し、密閉パッケージのフィルムの酸素透過率を比較的高くすると、酸素は比較的迅速にフィルムを透過し、肉を鮮赤色に輝かせることができる。しかし、このようなシステムはラミネートから比較的酸素非透過性のフィルムを剥離しなければならないという欠点がある。

10

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は上記問題の1つ以上に対処するものである。1態様は包装用フィルムの気体透過率の増加方法である。フィルムの重量を基にして少なくとも約0.001重量%の単一壁カーボンナノチューブ材料を含む包装用フィルムを提供する。相対湿度0%及び23℃で測定した場合に包装用フィルムの酸素透過率を少なくとも約100 cm³（標準温度及び圧力）/m²/日/酸素差圧1気圧増加するために有効な量の放射線エネルギーを包装用フィルムに照射する。

20

【0007】

本発明の別の態様はエチレン/ビニルアルコールコポリマー、ポリビニルアルコール、塩化ビニリデンポリマー、ポリアルキレンカーボネート、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、及びポリアミドの1種以上から選択される酸素遮断ポリマー100重量部を含む少なくとも1層を含む包装用フィルムである。前記少なくとも1層は更に酸素遮断ポリマー100重量部当たり少なくとも約0.001重量部の単一壁カーボンナノチューブ材料を含む。

30

【0008】

本発明の更に別の態様は少なくとも1層を含む包装用フィルムである。フィルムの前記少なくとも1層により1個以上の不連続領域が支持されている。前記1個以上の不連続領域はフィルムの重量を基にして少なくとも約0.001重量%の単一壁カーボンナノチューブ材料を含む。

【0009】

本発明の以上及び他の目的、利点、及び特徴は本発明の詳細な説明と図面を参照することにより更によく理解及び認識することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0010】

包装用フィルムは単一壁カーボンナノチューブ（「SWNT」）材料を含む。有効量の放射線エネルギーをフィルムに照射することによりフィルムの気体透過率を増加することができる。

【0011】

包装用フィルム

包装用フィルムは1種以上のポリマーを含み、パッケージ又は包装システムの一部として有用なフィルムである。例えば、袋、瓶、ケーシング、コンテナ、ラミネート、蓋、ライナー、パウチ、レセプタクル、トレイ、チューブ、成形又は非成形ウェブ、及びラップのいずれも包装用フィルムを含むことができる。

50

【0012】

包装用フィルムは予想用途の所与包装用に所望の特性（例えば柔軟性、ヤング率、光学性、強度、遮断性）が得られる限り、任意総厚とすることができる。フィルムは約20ミル、10ミル、5ミル、4ミル、3ミル、2ミル、1.5ミル、1.2ミル、及び1ミル未満のいずれかの厚みとすることができる。フィルムは更に少なくとも約0.25ミル、0.3ミル、0.35ミル、0.4ミル、0.45ミル、0.5ミル、0.6ミル、0.75ミル、0.8ミル、0.9ミル、1ミル、1.2ミル、1.4ミル、及び1.5ミルのいずれかの厚みとすることができる。

【0013】

包装用フィルムは単層でも多層でもよい。フィルムは少なくとも2層、3層、4層及び5層のいずれかとすることができる。フィルムは最大20層、15層、10層、9層、7層、5層、3層、2層及び1層のいずれかとすることができる。「層」なる用語はフィルムと同延であり、実質的に均一組成をもつ別個フィルム成分を意味する。フィルムの層はいずれも少なくとも約0.05、0.1、0.2、0.5、及び1ミルのいずれかの厚みとすることができる。フィルムの層はいずれも最大約5ミル、2ミル、及び0.5ミルのいずれかの厚みとすることができる。フィルムの層はいずれもフィルムの総厚の百分率として少なくとも約1、3、5、7、10、15、及び20%のいずれかの厚みとすることができる。フィルムの層はいずれもフィルムの総厚の百分率として最大約80、50、40、35、及び30%のいずれかの厚みとすることができる。

【0014】

包装用フィルム又は包装用フィルムの特定層は後記ポリマーのいずれかがフィルムの重量又は特定層の重量を基にして少なくとも約30、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、97、99及び100重量%の値のいずれかを構成するような組成とすることができる。

【0015】

包装用フィルム又は包装用フィルムの後記特定層のいずれかは無孔とすることができる。本明細書において「無孔」とは、フィルム（又は層）がフィルム（又は層）を貫通する孔を実質的にもたないことを意味する。後記放射線エネルギー照射段階後に、包装用フィルム又は包装用フィルムの後記特定層のいずれかは有孔（例えば複数孔）でも無孔でもよい。

【0016】

単一壁カーボンナノチューブ材料

フィルムは単一壁カーボンナノチューブ（「SWNT」）材料を含む。SWNT材料は少なくとも1種のSWNTを含む。SWNT材料は少なくとも2種、3種、少なくとも3種、4種、及び少なくとも4種のいずれかのSWNTを含むことができる。SWNTは繊維の壁を形成する炭素原子の単層を本質的にもつ中空炭素繊維を含む。SWNTは単層グラフェンシートを含むとみなすことができる。SWNTは「フラーレン」として知られるC₆₀分子に関連する結晶管状炭素を含む。SWNT材料は「フラーレンパイプ」（Science, 1998, vol. 280, page 1254参照）又は「カーボンシングルチューブ」（特開平8-91816参照）と言う場合もある。

【0017】

SWNT材料の平均直径は最大約50、40、30、20、10、5、3、2、及び1nmのいずれかとすることができ、少なくとも約0.8、1、2、3、5、10、15、及び20nmのいずれかとすることができる。SWNT材料の平均チューブ長とSWNT材料の平均直径の比は少なくとも約3、5、8、10、20、100、500、1,000、5,000、及び10,000のいずれかとすることができ、最大約5、8、10、20、100、500、1,000、5,000、10,000、及び20,000のいずれかとすることができる。

【0018】

SWNT材料とSWNTの製造方法は当分野で公知である。例えば、各々その開示内容

全体を参照して本明細書に組込む米国特許第5,424,054号、5,753,088号、6,063,243号、6,331,209号、6,333,016号、6,413,487号、6,426,134号、6,451,175号、6,455,021号、6,517,800号；米国特許公開第2002/0122765A1号；Iijimaら, Nature, Vol. 363, p. 603 (1993)；D. S. Bethuneら, Nature 63 (1993) 060；R. Smalleyら, Chem. Phys. Letters, Vol. 243 (1995) 49-54；及び Science Vol. 273 (1996) 483-487 参照。

【0019】

SWNT材料の少なくとも一部は官能化（例えば誘導体化）することができ、例えばPVOH又はEVOH含有コポリマーで官能化することができる。例えば、その開示内容全体を参照して本明細書に組込むYi Linら, "Polymeric Carbon Nanocomposites from Carbon Nanotubes Functionalized with Matrix Polymer," Macromolecules, vol. 36, No. 19, pp. 7199-7294 (August 2003) 参照。官能化SWNTはポリマーの1個以上の鎖又はその内側に化学的に結合することができる（例えば米国特許第6,426,134号参照）。例えば、官能化SWNTはポリマー鎖の鎖終結基として機能することができるカルボキシル基を一端にもつこともできるし、両端にカルボキシル基をもつこともできるし、共重合によりポリマー鎖の末端又はその内側に存在することもできる。官能化SWNTはポリマー鎖の末端、ポリマー鎖の内部、又はその両者に存在することができる。

【0020】

SWNT材料は例えばSWNT材料がフィルム全体に均一に分散されるようにフィルムに分散することができる。あるいは、フィルムの1層以上がSWNT材料を含み（例えばフィルムの1層以上に分散）、フィルムの他の1層以上がSWNT材料を実質的に含まないようにしてもよい。例えば、フィルムの遮断層（後記）がSWNT材料を含むようにしてもよいし、遮断層が実質的にSWNT材料を含まないようにしてもよい。フィルムは遮断層に直接接着したSWNT材料を含む1又は2層を含むことができる。

【0021】

フィルム又はフィルムの層（例えばフィルムの遮断層）はフィルムの重量又はSWNT材料を含む層の重量を基にして少なくとも約0.001%、0.005%、0.01%、0.05%、0.1%、0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、4%、5%、8%、10%、12%、15%、20%、25%、30%、35%、及び40%のいずれかの量のSWNT材料を含むことができる。フィルム又はフィルムの層（例えばフィルムの遮断層）はフィルムの重量又は層の重量を基にして最大約50%、40%、30%、20%、15%、10%、8%、6%、5%、4%、3%、2%、1%、0.5%、0.1%、0.05%、及び0.01%のいずれかの量のSWNT材料を含むことができる。

【0022】

1態様では、外層12と1層以上の他の層14を含む包装用フィルム10（図1）はフィルム10の外層12により支持された1個以上の不連続領域16等のフィルムの1個以上の選択領域にSWNTを加えることによりSWNT材料を含むことができ、この場合には、1個以上の不連続領域16はフィルム10の外周18の少なくとも一部を形成することができる。

【0023】

別の態様では、1個以上の層22と1個以上の他の層24を含む包装用フィルム20（図2）はフィルム構造の内部（例えば層22及び24の間）の1個以上の不連続領域16等のフィルムの1個以上の選択領域にSWNTを加えることによりSWNT材料を含むことができる。

【0024】

いずれの態様でも、1個以上の不連続領域16は（1個以上の不連続領域の重量に関し

て) 先のパラグラフに挙げた百分率のいずれかの S W N T 材料を含むことができる。1 個以上の不連続領域 1 6 は本明細書に記載するポリマーのいずれか 1 種以上等のポリマー (例えば熱可塑性ポリマー) を (1 個以上の不連続領域の重量に関して) 本明細書に記載する百分率量のいずれかで含むことができる。1 個以上の不連続領域 1 6 は 1 種以上の印刷インク又はワニスを含むことができる。

【0025】

1 個以上の不連続領域 1 6 はドット、ストリップ、又はフィルム外層 1 2 の表面 1 8 に所望領域形状を形成するための他の形状とすることができる。1 個以上の不連続領域 1 6 はポリマー樹脂と S W N T 材料を含む混合物をフィルム外層の 1 個以上の選択領域に付着するように例えば「印刷」(即ち印刷法の使用)によりフィルム外層に堆積することができる。混合物を付着するために有用な印刷法としては当業者に公知の印刷法の 1 種以上が挙げられ、例えばスクリーン印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、ロール印刷、メタリングロッドコーティング印刷、インクジェット印刷、デジタル印刷、及びトナー印刷法が挙げられる。

【0026】

外層に堆積した不連続領域 1 6 はその後、S W N T を含む不連続領域に 1 個以上の付加フィルム層を積層又は他の方法で堆積することによりフィルム構造の内部にすることができる。例えば、印刷画像にフィルムを積層することにより印刷画像を「トラップ印刷」することができるのと全く同様に、不連続領域 1 6 もフィルム外層によりトラップすることができる。

【0027】

S W N T 材料を含む不連続領域 1 6 はその開示内容全体を参照して本明細書に組込む米国特許第 5, 110, 530 号 (H a v e n s) に記載されているように、ポリマー樹脂の 1 個以上のバンド (例えば「縞」又は「レーン」) の形態とすることができる。このようなバンドは顔料の代用又は追加として分散 S W N T を含むことができる。このようなバンドは更にフィルム層構造の内部でも外部でもよい。

【0028】

包装用フィルムはフィルムの遮断ポリマー 100 重量部当たり少なくとも約 0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.5、1、1.5、2、2.5、3、4、5、8、10、12、15、20、25、30、35、及び 40 重量部のいずれかの量の S W N T 材料を含むことができる。フィルムはフィルムの遮断ポリマー 100 重量部当たり最大約 50、40、30、20、15、10、8、6、5、4、3、2、1、0.5、0.1、0.05、及び 0.01 重量部のいずれかの量の S W N T 材料を含むことができる。このパラグラフの上記重量比は後記任意特定遮断ポリマーの 1 種以上 100 重量部に対する S W N T 材料の重量部としても適用することができる。

【0029】

フィルムの 1 層 (例えば後記遮断層) は包装用フィルムにおける S W N T 材料の合計量を基にして少なくとも約 50、60、70、80、90、95、99 重量%のいずれかの量の S W N T 材料を含むことができる。上記量のいずれかの S W N T 材料を含むフィルムの 1 層は更に包装用フィルムの総厚を基にして最大約 50、40、30、20、15、10、及び 5% のいずれかの百分率の厚みをもつことができる。

【0030】

(後記) 遮断層及び/又は S W N T 材料を含む層はフィルムの外層とすることができる。外層はフィルムの「外側層」(即ちフィルムを含むパッケージの外側を向くように調整又は設計された外層)でもよいし、フィルムの「内側層」(即ちフィルムを含むパッケージの内側を向くように調整又は設計された外層)でもよい。フィルムが 1 層しか含まない場合には、この 1 層を「外層」とみなすことができる。遮断層及び/又は S W N T 材料を含む層はフィルムの内層ないし内部層でもよい。フィルムの内層ないし内部層はフィルムの 2 つの外層の間に配置される。

【0031】

10

20

30

40

50

遮断ポリマー

包装用フィルムは1個以上の遮断ポリマーを含むことができる。「遮断ポリマー」はポリマーを含まない同等フィルムに比較してポリマーを含むフィルムの特定気体透過率を著しく低下させることができるポリマーである。従って、特定気体の遮断ポリマーは特定気体に対して高い遮断属性をフィルムに付与する。本明細書で特定気体を記載せずに「遮断ポリマー」なる用語を使用する場合には、この用語は水蒸気、酸素、及び／又は二酸化炭素ガスのいずれでもよいとみなす。

【0032】

例えば、「酸素遮断ポリマー」はフィルムに高い酸素遮断属性を付与するので、酸素遮断ポリマーを含むフィルムの酸素ガス透過率を著しく低下させることができる。遮断ポリマーが二酸化炭素に有効である場合には、ポリマーは「二酸化炭素遮断ポリマー」とみなすことができる。遮断ポリマーが水蒸気に有効である場合には、遮断ポリマーは「水蒸気遮断ポリマー」とみなすことができる。1種の気体のバリヤーとして有効な遮断ポリマーが1種以上の他の気体のバリヤーとしても有効な場合もある。例えば、酸素に有効な遮断ポリマーが二酸化炭素にも有効な場合もあり、このような場合には同一ポリマーを同時に酸素遮断ポリマーと二酸化炭素遮断ポリマーとみなすことができる。

10

【0033】

包装用フィルムが多層である場合には、フィルムの特定気体透過率を著しく低下させるために十分な量の1種以上の遮断ポリマーを含むフィルムの1層以上を特定気体に対する「遮断層」とみなすことができる。フィルムが単層であり、1種以上の遮断ポリマーを含む場合には、単層自体を「遮断層」とみなすことができる。例えば、層が酸素遮断ポリマーを含む場合には、この層を酸素遮断層とみなすことができる。

20

【0034】

フィルム又はフィルムの遮断層は夫々フィルム又は遮断層の重量を基にして少なくとも約50%、60%、70%、80%、90%、95%、97%、98%、99%、及び99.5%のいずれかの量の1種以上の遮断ポリマーを含むことができる。

【0035】

フィルム又は遮断層は遮断ポリマーのブレンド等の2種以上の遮断ポリマーを含むことができ、例えば2種の遮断ポリマー、少なくとも2種の遮断ポリマー、3種の遮断ポリマー、及び少なくとも3種の遮断ポリマーを含むことができる。フィルム又は遮断層は（フィルム又は遮断層の重量を基にして）少なくとも約40%、少なくとも約50%、少なくとも約60%、少なくとも約70%、少なくとも約80%、少なくとも約90%、少なくとも約95%、及び前記数値のいずれかの中間範囲（例えば約60～約80%）のいずれかの量の第1の遮断ポリマーを含むことができる。フィルム又は遮断層は（フィルム又は遮断層の重量を基にして）約60%未満、約50%未満、約40%未満、約30%未満、約20%未満、約10%未満、約5%未満、及び前記数値のいずれかの中間範囲（例えば約20～約40%）のいずれかの量の第2の遮断ポリマーを含むことができる。フィルム又は遮断層は（フィルム又は遮断層の重量を基にして）約60%未満、約50%未満、約40%未満、約30%未満、約20%未満、約10%未満、約5%未満、及び前記数値のいずれかの中間範囲（例えば約20～約40%）のいずれかの量の第3の遮断ポリマーを含むことができる。

30

40

【0036】

包装用フィルムの1層は包装用フィルムにおける該当類の遮断ポリマー（例えば酸素、二酸化炭素、又は水蒸気遮断ポリマー）の合計量を基にして少なくとも約50、60、70、80、90、95、及び99重量%のいずれかの量の遮断ポリマー（例えば酸素、二酸化炭素、又は水蒸気遮断ポリマー）を含むことができる。

【0037】

遮断層は少なくとも約0.05ミル、0.1ミル、0.2ミル、0.25ミル、0.3ミル、0.35ミル、0.4ミル、0.45ミル、0.5ミル、0.6ミル、0.75ミル、0.8ミル、0.9ミル、1ミル、1.2ミル、1.4ミル、及び1.5ミルのい

50

れかの厚さとすることができる。遮断層は約5ミル、4ミル、3ミル、2ミル、1.5ミル、1.2ミル、及び1ミル未満のいずれかの厚さとすることができる。

【0038】

典型的酸素遮断ポリマーとしてはエチレン／ビニルアルコールコポリマー（「EVOH」）、ポリビニルアルコール（「PVOH」）、塩化ビニリデンポリマー（「PVdC」）、ポリアルキレンカーボネート、ポリエステル（例えばPET、PEN）、ポリアクリロニトリル（「PAN」）、及びポリアミドが挙げられる。

【0039】

EVOH

有用なエチレン／ビニルアルコールコポリマー（「EVOH」）は約32重量%、又は少なくとも約20重量%、25重量%、及び30重量%のいずれかのエチレン含量とすることができる。EVOHは最大約40重量%、35重量%、及び33重量%のいずれかのエチレン含量とすることができる。EVOHとしては鹼化又は加水分解エチレン／酢酸ビニルコポリマーが挙げられ、少なくとも約50%及び85%のいずれかの加水分解度をもつものが挙げられる。

【0040】

PVdC

塩化ビニリデンポリマー（「PVdC」）とは塩化ビニリデンを含有するポリマー又はコポリマーを意味し、即ち、塩化ビニリデン（ $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ ）から誘導されるモノマー単位と、場合により塩化ビニル、スチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、及び（メタ）アクリル酸の C_1-C_{12} アルキルエステル（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル）の1種以上から誘導されるモノマー単位を含むポリマーを意味する。本明細書で使用する「（メタ）アクリル酸」とはアクリル酸及び／又はメタクリル酸の両者を意味し、「（メタ）アクリル酸塩」とはアクリル酸塩とメタクリル酸塩の両者を意味する。PVdCの例としては塩化ビニリデンホモポリマー、塩化ビニリデン／塩化ビニルコポリマー（「VDC/VCl」）、塩化ビニリデン／アクリル酸メチルコポリマー、塩化ビニリデン／アクリル酸エチルコポリマー、塩化ビニリデン／メタクリル酸エチルコポリマー、塩化ビニリデン／メタクリル酸メチルコポリマー、塩化ビニリデン／アクリル酸ブチルコポリマー、塩化ビニリデン／スチレンコポリマー、塩化ビニリデン／アクリロニトリルコポリマー、及び塩化ビニリデン／酢酸ビニルコポリマーが挙げられる。

【0041】

有用なPVdCとしては塩化ビニリデンモノマーが少なくとも約75、最大約95、及び最大約98重量%のものが挙げられる。有用なPVdC（例えばラテックスエマルジョンコーティングとして適用する場合）としては、塩化ビニリデンモノマーとのコモノマーが少なくとも約5重量%、10重量%、及び15重量%のいずれかであり、及び／又は最大約25重量%、22重量%、20重量%、及び15重量%のいずれかであるものが挙げられる。

【0042】

有用なPVdCとしては重量平均分子量（ M_w ）が少なくとも約10,000、50,000、80,000、90,000、100,000、111,000、120,000、150,000、及び180,000のいずれかであり、最大約180,000、170,000、160,000、150,000、140,000、100,000、及び50,000のいずれかであるものが挙げられる。有用なPVdCとしては更に粘度平均分子量（ M_v ）が少なくとも約130,000、150,000、170,000、200,000、250,000、及び300,000のいずれかであり、最大約300,000、270,000、250,000、及び240,000のいずれかであるものが挙げられる。

【0043】

PVdCを含む酸素遮断層は更に熱安定剤（例えばエポキシ化大豆油等の塩化水素スカ

ベンジャー)と潤滑処理助剤(例えば1種以上のアクリル酸塩)を加えることができる。

【0044】

ポリアミド

有用なポリアミドとしては1種以上のジアミンと1種以上の二酸の重縮合により形成することができる型及び/又は1種以上のアミノ酸の重縮合により形成することができる型のものが挙げられる。有用なポリアミドとしては脂肪族ポリアミドと脂肪族/芳香族ポリアミドが挙げられる。

【0045】

ポリアミドを製造するための代表的な脂肪族ジアミンとしては式： $H_2N(CH_2)_nNH_2$ (式中、 n は1～16の整数である)をもつものが挙げられる。代表例としてはトリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ヘキサデカメチレンジアミンが挙げられる。代表的な芳香族ジアミンとしては p -フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエタンが挙げられる。代表的なアルキル化ジアミンとしては2,2-ジメチルペンタメチレンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、及び2,4,4-トリメチルペンタメチレンジアミンが挙げられる。代表的な脂環式ジアミンとしてはジアミノシクロヘキシルメタンが挙げられる。他の有用なジアミンとしてはヘプタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン等が挙げられる。

【0046】

ポリアミドを製造するための代表的な二酸としては一般式： $HOOC-Z-COOH$ (式中、 Z は少なくとも2個の炭素原子を含む2価脂肪族又は環状基を表す)により表すことができるジカルボン酸が挙げられる。代表例としてはアジピン酸、セバシン酸、オクタデカンジオン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、及びグルタル酸等の脂肪族ジカルボン酸と、イソフタル酸及びテレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。

【0047】

上記ジアミンの1種以上と上記二酸の1種以上の重縮合反応物は有用なポリアミドを形成することができる。1種以上のジアミンと1種以上の二酸の重縮合により形成することができる型の代表的ポリアミドとしてはポリ(ヘキサメチレンアジパミド) (「ナイロン-6,6」)、ポリ(ヘキサメチレンセバカミド) (「ナイロン-6,10」)、ポリ(ヘプタメチレンピメラミド) (「ナイロン-7,7」)、ポリ(オクタメチレンスベラミド) (「ナイロン-8,8」)、ポリ(ヘキサメチレンアゼラミド) (「ナイロン-6,9」)、ポリ(ノナメチレンアゼラミド) (「ナイロン-9,9」)、ポリ(デカメチレンアゼラミド) (「ナイロン-10,9」)、ポリ(テトラメチレンジアミン-コ-蔞酸) (「ナイロン-4,2」)、 n -ドデカンジオン酸とヘキサメチレンジアミンのポリアミド (「ナイロン-6,12」)、ドデカメチレンジアミンと n -ドデカンジオン酸のポリアミド (「ナイロン-12,12」)等の脂肪族ポリアミドが挙げられる。

【0048】

代表的な脂肪族/芳香族ポリアミドとしてはポリ(テトラメチレンジアミン-コ-イソフタル酸) (「ナイロン-4,1」)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド (「ナイロン-6,1」)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド (「ナイロン-6,T」)、ポリ(2,2,2-トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド)、ポリ(m -キシレンアジパミド) (「ナイロン-MXD,6」)、ポリ(p -キシレンアジパミド)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド)、ポリ(ドデカメチレンテレフタルアミド)、及びポリアミド-MXD,1が挙げられる。

【0049】

1種以上のアミノ酸の重縮合により形成することができる型の代表的ポリアミドとしてはポリ(4-アミノ酪酸) (「ナイロン-4」)、ポリ(6-アミノヘキサン酸) (「ナ

10

20

30

40

50

イロン-6」又は「ポリ(カプロラクタム)」)、ポリ(7-アミノヘプタン酸) (「ナイロン-7」)、ポリ(8-アミノオクタン酸) (「ナイロン-8」)、ポリ(9-アミノノナン酸) (「ナイロン-9」)、ポリ(10-アミノデカン酸) (「ナイロン-10」)、ポリ(11-アミノウンデカン酸) (「ナイロン-11」)、及びポリ(12-アミノドデカン酸) (「ナイロン-12」) が挙げられる。

【0050】

代表的コポリアミドとしては、上記ポリアミドのいずれかを製造するために使用されるモノマーの組合せに基づくコポリマーが挙げられ、例えばナイロン-4/6、ナイロン-6/6、ナイロン-6/9、ナイロン-6/12、カプロラクタム/ヘキサメチレンアジパミドコポリマー (「ナイロン-6, 6/6」)、ヘキサメチレンアジパミド/カプロラクタムコポリマー (「ナイロン-6/6, 6」)、トリメチレンアジパミド/ヘキサメチレンアゼライアミドコポリマー (「ナイロン-トリメチル6, 2/6, 2」)、ヘキサメチレンアジパミド/ヘキサメチレンアゼライアミドカプロラクタムコポリマー (「ナイロン-6, 6/6, 9/6」)、ヘキサメチレンアジパミド/ヘキサメチレンイソフタルアミド (「ナイロン-6, 6/6, I」)、ヘキサメチレンアジパミド/ヘキサメチレンテレフタルアミド (「ナイロン-6, 6/6, T」)、ナイロン-6, T/6, I、ナイロン-6/MXD, T/MXD, I、ナイロン-6, 6/6, 10、及びナイロン-6, I/6, Tが挙げられる。

【0051】

慣用命名法では一般にコポリマーの名称ではスラッシュ (「/」) の前にコポリマーの主成分を記載するが、本明細書では特に指定しない限り、スラッシュの前に記載する成分は必ずしも主成分ではない。例えば、本明細書では特に指定しない限り、「ナイロン-6/6, 6」と「ナイロン-6, 6/6」は同一型のコポリアミドを意味するものとみなすことができる。

【0052】

ポリアミドコポリマーはコポリマーにおける最大のポリマー単位 (例えばコポリマーナイロン-6, 6/6におけるポリマー単位としてのヘキサメチレンアジパミド) を少なくとも約50%、少なくとも約60%、少なくとも約70%、少なくとも約80%、少なくとも約90%、及び前記数値のいずれかの中間範囲 (例えば約60~約80%) のいずれかのモル百分率で含むことができ、コポリマーにおける第2番目のポリマー単位 (例えばコポリマーナイロン-6, 6/6におけるポリマー単位としてのカプロラクタム) を約50%未満、約40%未満、約30%未満、約20%未満、約10%未満、及び前記数値のいずれかの中間範囲 (例えば約20~約40%) のいずれかのモル百分率で含むことができる。

【0053】

有用なポリアミドとしては所望使用条件で食品と直接接触するものとして及び/又は食品包装用フィルムで使用するものとして管理規制機関 (例えば米国食品医薬品局) により認可されているものが挙げられる。

【0054】

ポリエステル

有用なポリエステルとしては、1) 多官能性カルボン酸と多官能性アルコールの縮合、2) ヒドロキシカルボン酸の重縮合、及び3) 環状エステル (例えばラクトン) の重合により製造されるものが挙げられる。

【0055】

代表的多官能性カルボン酸 (及び無水物やメチルエステル等の単純エステル等のその誘導体) としては芳香族ジカルボン酸及び誘導体 (例えばテレフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル) と脂肪族ジカルボン酸及び誘導体 (例えばアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、蔞酸、琥珀酸、グルタル酸、ドデカン二酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、ジメチル-1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸エステル、アジピン酸ジメチル) が挙げられる。有用なジカルボン酸としては更にポリアミ

ドの項で上述したものが挙げられる。当業者に公知の通り、ポリエステルは多官能性カルボン酸の無水物とエステルを使用して製造することができる。

【0056】

代表的多官能性アルコールとしてはエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ポリ(テトラヒドロキシ)-1, 1'-ビフェニル、1, 4-ヒドロキノン、及びビスフェノールA等の2価アルコール(及びビスフェノール)が挙げられる。

【0057】

代表的ヒドロキシカルボン酸及びラクトンとしては4-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、ピバロラクトン、及びカプロラクトンが挙げられる。

【0058】

有用なポリエステルとしてはホモポリマーとコポリマーが挙げられる。これらは上記成分の1種以上から誘導することができる。代表的ポリエステルとしてはポリ(エチレンテレフタレート)(「PET」)、ポリ(ブチレンテレフタレート)(「PBT」)、及びポリ(エチレンナフタレート)(「PEN」)が挙げられる。ポリエステルがテレフタル酸から誘導されるマー単位を含む場合には、ポリエステルの二酸のこのようなマー含量(モル%)は少なくとも約70、75、80、85、90、及び95%のいずれかとすることができる。

【0059】

ポリエステルは熱可塑性とすることができる。フィルムのポリエステル(例えばコポリエステル)は非晶質でもよいし、部分結晶質(半結晶質)でもよく、例えば少なくとも又は最大約10、15、20、25、30、35、40、及び50%のいずれかの結晶度とすることができる。

【0060】

他のポリマー

包装用フィルムはポリオレフィン、ポリスチレン、ポリウレタン、及びアイオノマー等の1種以上の熱可塑性ポリマーを含むことができる。

【0061】

有用なポリオレフィンとしてはエチレンホモポリマー及びコポリマーならびにプロピレンホモポリマー及びコポリマーが挙げられる。エチレンホモポリマーとして高密度ポリエチレン(「HDPE」)と低密度ポリエチレン(「LDPE」)が挙げられる。エチレンコポリマーとしてはエチレン/ α -オレフィンコポリマー(「EAO」)、エチレン/不飽和エステルコポリマー、及びエチレン/(メタ)アクリル酸が挙げられる。(本明細書で使用する「コポリマー」とは2種以上のモノマーから誘導されるポリマーを意味し、ターポリマー等を含む。)

EAOはエチレンと1種以上の α -オレフィンのコポリマーであり、エチレンを最大モル百分率含量とするものである。コモノマーとしては1種以上の C_3-C_{20} α -オレフィン、1種以上の C_4-C_{12} α -オレフィン、及び1種以上の C_4-C_8 α -オレフィンが挙げられる。有用な α -オレフィンとしては1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、及びその混合物が挙げられる。

【0062】

EAOとしては、1)例えば0.926~0.940 g/cm³の密度をもつ中密度ポリエチレン(「MDPE」)、2)例えば0.926~0.940 g/cm³の密度をもつ線状中密度ポリエチレン(「LMDPE」)、3)例えば0.919~0.925 g/cm³の密度をもつ線状低密度ポリエチレン(「LLDPE」)、4)例えば0.915 g/cm³未満の密度をもつ超低密度又は超々低密度ポリエチレン(「VLDPE」)及び「ULDPE」、及び5)均一EAOが挙げられる。有用なEAOとしては、約0.925、0.922、0.92、0.917、0.915、0.912、0.91、0.9

10

20

30

40

50

0.7、0.905、0.903、0.9、及び0.898 g/cm³未満のいずれかの密度をもつものが挙げられる。特に指定しない限り、本明細書に記載する全密度はASTM D1505に従って測定した値である。

【0063】

ポリエチレンポリマーは不均一でも均一でもよい。当分野で公知の通り、不均一ポリマーは分子量及び組成分布の変動が比較的広い。不均一ポリマーは例えば慣用チーグラール・ナッタ触媒を用いて製造することができる。

【0064】

他方、均一ポリマーは一般にメタロセン又は他のシングルサイト触媒を使用して製造される。このようなシングルサイト触媒は一般に、重合に起因するポリマーの均一性の基礎であると考えられる1種類の触媒サイトしかもたない。均一ポリマーは鎖内のモノマーの配列が比較的均一であり、全鎖で鏡像配列分布を示し、全鎖の長さが同等であるという点が不均一ポリマーと構造的に相異なる。その結果、均一ポリマーは比較的狭い分子量及び組成分布をもつ。均一ポリマーの例としてはExxon Chemical Company (Baytown, TX) から商標名EXACTで市販されているメタロセン触媒線状均一エチレン/ α -オレフィンコポリマー樹脂、Mitsui Petrochemical Corporationから商標名TAFMERで市販されている線状均一エチレン/ α -オレフィンコポリマー樹脂、及びDow Chemical Companyから商標名AFFINITYで市販されている長鎖分枝メタロセン触媒均一エチレン/ α -オレフィンコポリマー樹脂が挙げられる。

【0065】

別の有用なエチレンコポリマーはエチレンと1種以上の不飽和エステルモノマーのコポリマーであるエチレン/不飽和エステルコポリマーである。有用な不飽和エステルとしては1) エステルが炭素原子数4~12である脂肪族カルボン酸のビニルエステルと、2) エステルが炭素原子数4~12であるアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル(「(メタ)アクリル酸アルキル」と総称する)が挙げられる。

【0066】

第1(「ビニルエステル」)群のモノマーの代表例としては酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、及び2-エチルヘキサン酸ビニルが挙げられる。ビニルエステルモノマーは炭素原子数4~8、4~6、4~5、好ましくは4とすることができる。

【0067】

第2(「(メタ)アクリル酸アルキル」)群のモノマーの代表例としてはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸ヘキシル、及びアクリル酸2-エチルヘキシルと、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸ヘキシル、及びメタクリル酸2-エチルヘキシルが挙げられる。(メタ)アクリル酸アルキルモノマーは炭素原子数4~8、4~6、好ましくは4~5とすることができる。

【0068】

エチレン/不飽和エステルコポリマーの不飽和エステル(即ちビニルエステル又は(メタ)アクリル酸アルキル)モノマー含量はコポリマーの重量を基にして約6~約18重量%、及び約8~約12重量%とすることができる。エチレン/不飽和エステルコポリマーの有用なエチレン含量としては、コポリマーの重量を基にして少なくとも約82重量%、少なくとも約85重量%、少なくとも約88重量%、約94重量%以下、約93重量%以下、及び約92重量%以下が挙げられる。

【0069】

エチレン/不飽和エステルコポリマーの代表例としてはエチレン/アクリル酸メチル、エチレン/メタクリル酸メチル、エチレン/アクリル酸エチル、エチレン/メタクリル酸エチル、エチレン/アクリル酸ブチル、エチレン/メタクリル酸2-エチルヘキシル、及びエチレン/酢酸ビニルが挙げられる。

【0070】

別の有用なエチレンコポリマーはエチレンとアクリル酸、メタクリル酸、又は両者のコポリマーであるエチレン（メタ）アクリル酸である。

【0071】

有用なプロピレンコポリマーとしてはプロピレンを最大重量%含量とするプロピレンとエチレンのコポリマーであるプロピレン／エチレンコポリマー（「EPC」）が挙げられ、例えばエチレンコモノマー含量が10重量%未満、6重量%未満で少なくとも約2重量%のものが挙げられる。

【0072】

アイオノマーはエチレンとナトリウム又は亜鉛等の金属イオンにより部分的に中和されたカルボン酸基をもつエチレン不飽和モノカルボン酸のコポリマーである。有用なアイオノマーとしてはアイオノマー中の酸基の約10%～約60%を中和するために十分な金属イオンが存在するものが挙げられる。カルボン酸はアクリル酸及び／又はメタクリル酸を意味する「（メタ）アクリル酸」が好ましい。有用なアイオノマーとしては少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも80重量%のエチレン単位をもつものが挙げられる。有用なアイオノマーとしては更に1～20重量%の酸単位をもつものも挙げられる。有用なアイオノマーは例えばDupont Corporation (Wilmington, DE) から商標名SURLYNで市販されている。

【0073】

結合層

結合層（例えば第2の層）は第1の層と第3の層に直接接着（即ち直接隣接）した層であり、第1の層と第3の層の接着を改善する主機能をもつ。例えば、フィルムは遮断層に直接接着した1又は2個の結合層及び／又はSWNT材料を含む層に直接接着した1又は2個の結合層を含むことができる。

【0074】

結合層はSWNT材料を含むことができる。更に、結合層はポリマーがEVOH等の極性ポリマーとの結合を強化できるようにグラフト極性基をもつ1種以上のポリマーを含むことができる。結合層に有用なポリマーとしてはエチレン／不飽和酸コポリマー、エチレン／不飽和エステルコポリマー、酸無水物改質ポリオレフィン、ポリウレタン、及びその混合物が挙げられる。結合層の他の代表的ポリマーとしては上記ポリアミドの1種以上、少なくとも約3、6、及び15重量%のいずれかの酢酸ビニル含量をもつエチレン／酢酸ビニルコポリマー、少なくとも約20重量%のアクリル酸メチル含量をもつエチレン／アクリル酸メチルコポリマー、少なくとも約5、10、15、及び20重量%のいずれかのアクリル酸メチル含量をもつ酸無水物改質エチレン／アクリル酸メチルコポリマー、並びに酸無水物グラフトLLDPE等の酸無水物改質エチレン／ α -オレフィンコポリマーが挙げられる。

【0075】

改質ポリマー又は酸無水物改質ポリマーとしては不飽和カルボン酸（例えばマレイン酸、フマル酸）、又は不飽和カルボン酸の無水物、エステルもしくは金属塩をオレフィンホモポリマー又はコポリマーに共重合するか又は他の方法で組込むことにより製造されるものが挙げられる。従って、酸無水物改質ポリマーはグラフト又は共重合により達成される酸無水物官能価をもつ。

【0076】

フィルムの付加層

フィルムは1個以上の遮断層及び／又は1個以上のSWNT材料含有層以外に1層以上を含むことができる。このような付加層としては1個以上の結合層、1個以上の熱シール層、外側層、内側層、1個以上の摩耗層、及び1個以上のバルク又はコア層が挙げられる。これらの層のいずれもSWNT材料を含んでいてもよいし、実質的にSWNT材料を含まなくてもよい。

【0077】

以下、各層のアルファベット表記により組合せの例をいくつか挙げる。以下のフィルム

の表記に同一文字が2回以上出現する場合には、この文字の出現毎に類似機能を実施する類内で同一組成でも異なる組成でもよい。

【0078】

C/A/E, C/B/A/E, C/B/A/B/E, C/B/A/B/D/E, C/B/A, C/A, A/E, E/B/A, C/D/B/A, E/A/E, A/B/D/E, C/B/A/B/C, C/B/A/B/E, C/B/A/B/D/E, C/D/B/A/B/E, C/D/B/A/B/D/E, C/B/A/B/C, C/B/A/B/E, C/B/A/B/D/E, C/D/B/A/B/E, C/D/B/A/B/D/E。

【0079】

「A」は上記のような遮断層である。

10

【0080】

「B」は上記のような結合層である。

【0081】

「C」は熱シール層（即ちシーラント層）であり、即ち当分野で公知のようにフィルムを自己又は支持体等の別の物体に熱シールし易くするように構成された層である。

【0082】

「D」はコア又はバルク層である。

【0083】

「E」は外側（即ち摩耗又は印刷側）層である。

【0084】

C、D及びE層は上記ポリオレフィン、アイオノマー、ポリアミド、ポリエステル、ポリスチレン、及びポリウレタンの1種以上を含むことができる。これらのポリマーのいずれの量もフィルム又はポリマーを含むフィルムの層の重量を基にして少なくとも又は最大約50、60、70、80、90、及び95重量%とすることができる。

20

【0085】

添加剤

フィルムの1層以上は包装用フィルムで有用な1種以上の添加剤を添加することができ、例えば粘着防止剤、スリップ剤、防曇剤、着色剤、顔料、色素、芳香剤、抗微生物剤、肉防腐剤、酸化防止剤、充填剤、放射線安定剤、及び静電防止剤が挙げられる。このような添加剤とその有効量は当分野で公知である。

30

【0086】

フィルムの弾性率

包装用フィルムは予想される取り扱い及び使用条件に耐えるために十分なヤング率を示すことが好ましい。ヤング率は各々その開示内容全体を参照して本明細書に組込むASTM法D882、D5026-95a、D4065-89の1種以上に従って測定することができる。包装用フィルムは後記照射段階前及び／又は後に73°Fの温度で測定した場合に少なくとも及び／又は最大約10,000、15,000、25,000、40,000、70,000、80,000、90,000、100,000、150,000、200,000、250,000、300,000、及び350,000 l b / i n²のいずれかのヤング率をもつことができる。フィルムのヤング率の有用な範囲としては212°Fの温度で測定した場合に約10,000～約300,000 p s i、約15,000～約150,000 p s i、及び約15,000～約70,000 p s iが挙げられる。

40

【0087】

フィルムの外観特徴

包装用フィルムは低曇り度特徴をもつことができる。曇り度は入射光の軸から>2.5°散乱した透過光を表す。曇り度はフィルムの外側層に対して測定される。上述のように、「外側層」はフィルムを含むパッケージの外側の領域に隣接するフィルムの外層である。曇り度はその開示内容全体を参照して本明細書に組込むASTM D1003の方法に従って測定される。本明細書に記載する全「曇り度」値はこの標準による。後記照射段階

50

前及び／又は後に測定したフィルムの曇り度は約30%、25%、20%、15%、10%、8%、5%、及び3%以下のいずれかの値とすることができる。

【0088】

包装用フィルムは後記照射段階前及び／又は後に外側層に対して測定した場合に少なくとも約40%、50%、60%、63%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、及び95%のいずれかの値の光沢度をもつことができる。これらの百分率は指定角度でサンプルに入射する初期光量に対するサンプルからの反射光の比を表す。本明細書に記載する全「光沢度」値はその開示内容全体を参照して本明細書に組込むASTM D2457（角度60°）による。

【0089】

包装用フィルムは包装物品がフィルムを通して見えるように（少なくとも非印刷領域において）透明にすることができる。「透明」とはフィルムが入射光を透過し、散乱がごく僅かで吸収が殆どなく、物体（例えば包装物品又は印刷物）が典型的目視条件（即ち材料の予想使用条件）下でフィルムを通してはっきり見えることを意味する。後記照射段階前及び／又は後に測定したフィルムの平均透明度（即ち明澄度）はASTM D174.6により測定した場合に少なくとも約65%、70%、75%、80%、85%、及び90%のいずれかの値とすることができる。

【0090】

全透過率、曇り度、透明度、及び光沢度の測定を含むプラスチックフィルムの光学特性の測定はPike, LeRoy, "Optical Properties of Packaging Materials," Journal of Plastic Film & Sheeting, vol. 9, no. 3, pp. 173-80 (July, 1993) に詳細に記載されており、その173~80頁を参照して本明細書に組込む。

【0091】

フィルム延伸

包装用フィルムは非延伸とすることができる。あるいは、例えばフィルムの強度、光学特性及び耐久性を強化するためにフィルムを流れ（即ち縦）、横方向、又は両方向（即ち二軸延伸）に延伸してもよい。フィルムは少なくとも2.5:1、約2.7:1~約10:1、少なくとも2.8:1、少なくとも2.9:1、少なくとも3.0:1、少なくとも3.1:1、少なくとも3.2:1、少なくとも3.3:1、少なくとも3.4:1、少なくとも3.5:1、少なくとも3.6:1、及び少なくとも3.7:1のいずれかの比で少なくとも1方向に延伸することができる。

【0092】

包装用フィルムは非熱収縮性とすることができ、例えば185°F（85℃）で流れ（縦）及び横方向の各々に約3%、1%、及び0.5%未満のいずれかの自由収縮率をもつ。あるいは、包装用フィルムは熱収縮性とすることができ、例えば185°F（85℃）で流れ又は横方向に少なくとも約5%、10%、15%、40%、50%、55%、60%、及び65%のいずれかの自由収縮率をもつ。185°F（85℃）の流れ又は横方向の自由収縮率は約40~150%、50~140%、及び60~130%のいずれかの範囲でもよい。フィルムは両方向に不均等な自由収縮率、即ち流れ方向と横方向で異なる自由収縮率をもつことができる。フィルムは両方向に熱収縮特徴をもたなくてもよい。フィルムの自由収縮率はその開示内容全体を参照して本明細書に組込むASTM D2732に従って選択熱を照射（即ち所定温度照射）した場合に10cm×10cmフィルム試料の寸法変化百分率を測定することにより決定される。

【0093】

当分野で公知の通り、熱収縮性フィルムはフィルムを非抑制状態のまま加熱すると収縮する。例えば収縮するフィルムに包まれた包装製品によりフィルムを収縮から抑制する場合には、熱収縮性フィルムの張力は加熱下に増加する。従って、フィルムの少なくとも一部のサイズが縮小するように（非抑制）又は張力増加（抑制）下に加熱された熱収縮性フィルムを熱収縮フィルムとみなす。

10

20

30

40

50

【0094】

包装用フィルムは少なくとも1方向に少なくとも100psi、175psi、約175～約500psi、約200～約500psi、約225～約500psi、約250～約500psi、約275～約500psi、約300～約500psi、及び約325～約500psiのいずれかの収縮張力を示すことができる。収縮張力はその開示内容全体を参照して本明細書に組込むASTM D2838に従って185°F(85℃)で測定される。フィルムの収縮張力は望ましくないか又は早期のシール破損又は離層を誘発しないように所与最終用途及びフィルム作成に十分に低くなければならない。

【0095】

包装用フィルムは自由収縮率を僅かに又は実質的に又は完全に低下させるようにアニール又は熱硬化してもよいし、フィルムが高レベルの熱収縮率をもつように延伸後に熱硬化又はアニールしなくてもよい。

【0096】

フィルムの製造

包装用フィルムは当分野で公知の熱可塑性フィルム形成法により製造することができる。フィルムは例えば管状ラップバブルフィルム法又はフラットフィルム(即ちキャストフィルム又はスリットダイ)法を使用して押出又は共押出により製造することができる。包装用フィルムは押出コーティング、接着剤ラミネーション、押出ラミネーション、溶剤コーティング、又はラテックスコーティング(例えば支持体に塗布乾燥)により1層以上を付着することにより製造することができる。これらの方法を併用してもよい。これらの方法は当業者に公知である。

【0097】

SWNT材料を含む1層以上のフィルム層用樹脂混合物を形成するには、樹脂混合物を加熱又は溶融してフィルムを形成するために加工する前にSWNT材料をポリマーと混合することができる。こうすると、SWNTをポリマーに分散し易くなる。混合後にブレンドを上記のように押出及び加工することができる。

【0098】

任意のエネルギー処理

フィルムの熱可塑性層の1個以上又はフィルム全体の少なくとも一部は例えばフィルムの強度を改善するために架橋することができる。架橋は化学接着剤を使用するか又は1層以上のフィルム層を紫外線、X線、γ線、β線、及び高エネルギー電子ビーム処理等の1種以上のエネルギー放射線で処理し、照射材料の分子間に架橋を誘導することにより実施することができる。有用な放射線量としては少なくとも約5、7、10、15、20、25、30、35、40、45、及び50kGy(キログレイ)のいずれかが挙げられる。有用な放射線量としては約150、130、120、110、100、90、80、及び70kGy未満のいずれかが挙げられる。架橋に使用される放射線量はSWNT材料が有意に構造破壊しない(と共にフィルムのOTRが実質的に変化しない)ように十分に低い強度又は十分長時間をかけて実施することができる。

【0099】

PVdCを含むフィルム層又はSWNTを含むフィルム層は照射しないようにすることが望ましいと思われる。このためには、支持体層を押出及び照射した後に、PVdC含有層及び/又はSWNT含有層(及び後続層)を例えば押出コーティング法により照射支持体に付着させることができる。

【0100】

フィルムの片面又は両面の全部又は一部をコロナ及び/又はプラズマ処理し、例えば印刷物又は食品のフィルム接着能を増すようにフィルムの表面エネルギーを変化させることができる。酸化表面処理の1種としては、電離させたO₂又はN₂含有ガス(例えば周囲空気)にシーラントフィルムを近づける。代表的な技術は例えばその開示内容全体を参照して本明細書に組込む米国特許第4,120,716号(Bonet)及び4,879,430号(Hoffman)に記載されている。包装用フィルムは少なくとも約0.03

4 J/m^2 、好ましくは少なくとも約 0.036 J/m^2 、より好ましくは少なくとも約 0.038 J/m^2 、最も好ましくは少なくとも約 0.040 J/m^2 の表面エネルギーをもつように処理することができる。

【0101】

包装用フィルムの気体透過率の増加

SWNT材料を含む包装用フィルムの気体透過率は包装用フィルムに有効量の放射線エネルギーを照射することにより増加することができる。

【0102】

有効量の放射線エネルギーは1)可視光、赤外光、紫外光(例えばUVA、UVB、及び/又はUVC)、マイクロ波、及びラジオ波等の非電離放射線と、2)電子ビーム照射、X線照射、 γ 線照射、 β 線照射、及びテラヘルツ放射等の電離放射線のいずれかの1種以上を含むか、これらから構成するか、又はこれらから本質的に構成することができる。有効量の放射線エネルギーは少なくとも約50%、60%、70%、80%、90%、及び95%のいずれかの量の上記型の放射線エネルギーのいずれか1種又は1種以上の任意組み合わせを含むことができる。例えば、有効量の放射線エネルギーは少なくとも約50%の非電離エネルギーを含むことができ、有効量の非電離放射線エネルギーは少なくとも約50%の可視光エネルギーを含むことができ、又は有効量の電離放射線は少なくとも約60%の電子ビーム放射線エネルギーを含むことができる。

【0103】

照射段階の放射線エネルギー量(例えば非電離放射線の表面線量又は電離放射線の吸収線量)は最大約30、25、20、15、10、9、8、7、6、5、4、3、2、1、0.5、0.1、0.05、0.01、0.005、及び0.001秒、並びに500、150、130、110、100、90、80、70、60、及び50マイクロ秒のいずれかの持続時間内で放出することができる。照射段階の放射線エネルギー量(例えば表面線量又は吸収線量)は少なくとも約10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、150、及び500マイクロ秒、並びに0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、及び25秒のいずれかの持続時間内で放出することができる。放射線量の放出は持続時間中に実質的に連続してもよいし、持続時間中に不連続でもよく、例えば少なくとも1、少なくとも2、少なくとも3、及び少なくとも4パルスの放射線、例えば放射線パルス系列を照射することができる。

【0104】

多重パルスの放射線を使用する場合には、多重パルスが蓄積効果をもつように放射線エネルギーパルスの間隔を十分に短くすると有益であると思われる。個々の放射線パルスは少なくとも約10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、200、300、400、及び500マイクロ秒のいずれかの値の持続時間とすることができる。個々の放射線パルスは最大約900、700、500、300、150、130、110、100、90、80、70、60、及び50マイクロ秒のいずれかの値の持続時間とすることができる。

【0105】

例えば包装用フィルムが放射線放出装置の下方を走行する連続ウェブ形態であり、放射線照射ゾーンを走行するウェブの部分に連続的に照射することができる場合には、上記持続時間は放射線放出装置の照射ゾーンにある包装用フィルムの一部の滞留時間とみなすこともできる。

【0106】

非電離放射線では、フィルムの気体透過率を増加するために有効な量の放射線エネルギーは有効表面線量(即ち包装用フィルムの表面の単位面積当たりの放射線エネルギー)を達成するための放射線強度(即ち単位面積当たりの放射線エネルギー流速)と放射線照射時間の関数であるとみなすことができる。これらの因子の関係は式:(強度)×(時間)=表面線量により表すことができる。

10

20

30

40

50

【0107】

放射線エネルギー照射段階は少なくとも約10、30、50、80、100、150、200、250、300、400、500、800、1,000、1,200、1,500、及び1,800 mW/cm²、最大約2,000、1,800、1,500、1,200、1,000、800、500、450、400、350、300、250、200、150、及び100 mW/cm²のいずれかの非電離放射線強度（包装用フィルムの表面で測定）を含むことができる。放射線エネルギーが不連続に放出される場合には、これらの強度のいずれも1以上の放射線パルス間に生じることができる。

【0108】

上記持続時間のいずれかの間に放出される照射段階の非電離放射線エネルギーの有効量（包装用フィルムの表面で測定）としては少なくとも約0.01、0.05、0.1、0.5、1、5、10、20、50、100、500、1,000、5,000、10,000、及び20,000 mJ/cm²（即ちミリジュール/cm²）のいずれかの表面線量が挙げられ、最大約0.05、0.1、0.5、1、5、10、20、50、100、500、1,000、5,000、10,000、20,000、50,000、及び60,000 mJ/cm²のいずれかの表面線量が挙げられる。

【0109】

有効量の放射線エネルギーはフィルムを含むパッケージに封入可能な水又は水性製品（例えば食品）の励起（加熱）を避けるように0.25 nm波長範囲のマイクロ波エネルギーを実質的に含まないようにすることができる。

【0110】

非電離放射線については、放射線強度は当業者に公知のように、測定される放射線の波長範囲に適するように適正に校正された型の検出器、フィルター、及び放射計を使用して包装用フィルムの表面で測定することができる。例えば、その開示内容全体を参照して本明細書に組込むA. Ryer, "Light Measurement Handbook" (1998, International Light, Inc., Newburyport, MA) 参照。例えば、約250～約1050 nmの放射線波長の放射線強度を測定するためにはシリコン検出器型をIL1700 (International Light Inc.) 等の放射計と併用すると有用であると思われる。

【0111】

同様に当業者に公知の通り、広範囲の非電離放射線波長が被測定放射線に含まれる場合には、特定検出器型が適切又は最適でない放射線波長を低減又は除去するために1個以上のフィルターを使用することができ、先に測定した放射線波長をフィルターしながら、先にフィルターした放射線波長範囲を適切な検出器で順次測定することができる。各種波長範囲の別個の測定の放射線強度を合計することにより総放射線強度を計算することができる。

【0112】

電離放射線については、フィルムの気体透過率を増加するために有効な量の放射線エネルギーは電離放射線により包装用フィルムに堆積されるエネルギー量である吸収線量として特徴付けることができる。吸収線量の一般単位はキログレイ (kGy) であり、1 kGy = 物質1 kgあたりに吸収されるエネルギー1 kJであり、この場合には、指定に応じてSWNT材料を含む包装用フィルム1 kgあたり又はSWNT材料を含むフィルム層1 kgあたりの数値を表す。

【0113】

上記持続時間のいずれかの間にSWNT材料を含む包装用フィルム又はSWNT材料を含むフィルム層に放出される照射段階の電離放射線エネルギーの有効量としては、少なくとも約0.1、0.5、1、2、5、10、15、20、30、50、100、及び200 kGyのいずれかの吸収線量が挙げられ、最大約0.5、1、2、5、10、15、20、30、50、100、200、及び300 kGyのいずれかの吸収線量が挙げられる。放射線エネルギーが不連続に放出される場合には、これらの吸収線量のいずれも1以上

10

20

30

40

50

の放射線パルスの中に生じることができる。

【0114】

電離放射線については、放射線吸収線量は指定に応じてSWNT材料を含む包装用材料により吸収されるか又はSWNT材料を含むフィルム層により吸収される電離放射線エネルギーの種類と量を測定するのに適した1個以上の線量計と線量測定技術を使用して測定することができる。このような線量計、線量測定技術、及び適切な校正法は当業者に公知である。例えば、その開示内容全体を参照して本明細書に組込むASTM E1261-00 "Standard Guide for Selection and Calibration of Dosimetry Systems for Radiation Processing" と、各々その開示内容全体を参照して本明細書に組込むその引用ASTM規格及び報告参照。更に、各々その開示内容全体を参照して本明細書に組込むASTM: E666、E668、E1026、E1204、E1205、E1275、E1276、E1310、E1400、E1401、E1431、E1538、E1539、E1540、E1607、E1608、E1631、E1649、E1650、E1702、E1707、E1818、及びE1596も適宜参照。他の参考文献としては、W. L. McLaughlin, "The Measurement of Absorbed Dose and Dose Gradients," Radiat. Phys. Chem. Vol. 15, pp. 9-38 (1980) 及びW. L. McLaughlinら, "Dosimetry Systems for Radiation Processing," Radiat. Phys. Chem. Vol. 46, No. 4-6, pp. 1163-74 (1995) が挙げられる。同様に当業者に公知の通り、100 Bureau Drive, Stop 8460, Gaithersburg, MD 20899-8460に所在の米国商務省技術局国立標準技術研究所(National Institute of Standards and Technology (NIST) Agency of the U. S. Commerce Department's Technology Administration) は電離放射線量測定に有用な校正業務を提供している。

【0115】

照射段階の有効量の放射線エネルギーは照射される包装用フィルムにおけるSWNT材料の少なくとも一部を構造的に破壊するために十分な量とすることができる。「構造的に破壊する」なる用語は、例えば発火、吸収ガスもしくは液体の放出、燃焼、熱エネルギー照射、温度上昇、又は迅速なエネルギー変換速度により構造的又は化学的に分解又は別の構造もしくは他の構造に再構成(例えば変換)することを意味する。例えば、その開示内容全体を参照して本明細書に組込むP. M. Ajayanら, "Nanotubes in a Flash - Ignition and Reconstruction," Science, vol. 296, p. 705 (April 26, 2002) 参照。放射線照射段階は包装用フィルムに存在する少なくとも約50、60、70、80、90、95、99、及び100重量%のいずれかの量のSWNT材料を構造的に破壊することができる。

【0116】

照射段階の有効量の放射線エネルギーは包装用フィルム又は包装用フィルムの1層以上に孔(例えば複数の孔)を開けるために十分な量とすることができる。放射線エネルギーはSWNT材料を迅速に加熱し、SWNT材料の近傍の包装用フィルムポリマーの少なくとも一部に熱を伝達すると考えられる。このような熱はこのようなポリマーの少なくとも一部を構造的に破壊し、構造が分解してフィルム又はフィルム層から遊離し、フィルム又は1個以上のフィルム層に孔が開くように十分な量と速度で発生することができる。

【0117】

放射線エネルギー照射段階後に、包装用フィルム又は包装用フィルムの特定層のいずれかは有孔でも無孔でもよい。照射後の包装用フィルムはフィルムもしくはフィルムの1層以上が有孔状態であるとき又はフィルムもしくはフィルムの1層以上が無孔状態であると

きに本明細書に記載する気体透過率のいずれかをもつことができる。

【0118】

上記各種放射線エネルギーを提供するために有用な装置、機械及び方法は当業者に公知であるので、本明細書では詳述しない。例えば、放射線エネルギーはフラッシュ、フラッシュランプ（例えばパルス式ガス充填フラッシュランプ）、及びスパークギャップ放電装置により提供することができる。放射線エネルギーはXenon Corp. (Woburn, MA)（例えばモデルRC-740、デュアルランプ及びモデルRC-747パルスキセノンライト）及びMaxwell Laboratories, Inc.（例えばFlashblast Model FB-100パルス光システム）の市販品や、米国特許第5,034,235号及び6,449,923号に記載されているもの等のパルスランプシステムにより提供することができる。

【0119】

酸素透過

包装用フィルムは相対湿度0%及び23℃で測定した場合に最大約1,000、500、400、300、200、150、100、50、45、40、35、30、25、20、15、10、及び 5 cm^3 （標準温度及び圧力）/ m^2 /日/酸素差圧1気圧のいずれかの値の「初期」酸素透過率即ち放射線エネルギー照射段階前の酸素透過率をもつことができる。本明細書に記載する全酸素透過率はASTM D-3985に従ってこれらの条件で測定した値である。（ラミネートの成分であるフィルムの気体透過属性と言う場合には、例えばフィルムを結合してラミネートを形成する接着剤を溶解するのに適した溶剤を使用することにより、ラミネートからフィルムを分離することにより測定することができるフィルム自体の気体透過属性を意味する。）

包装用フィルムは相対湿度0%及び23℃で測定した場合に放射線エネルギー照射段階後の酸素透過率を放射線照射段階直前の包装用フィルムの酸素透過率よりも少なくとも約100、500、1,000、3,000、5,000、8,000、10,000、15,000、20,000、25,000、30,000、35,000、40,000、50,000、100,000、200,000、400,000、800,000、及び $1,000,000\text{ cm}^3$ （標準温度及び圧力）/ m^2 /日/酸素差圧1気圧のいずれかの値だけ高くすることができる。包装用フィルムは相対湿度0%及び23℃で測定した場合に放射線照射段階後の酸素透過率を放射線照射段階直前の包装用フィルムの酸素透過率よりも最大約3,000、5,000、8,000、10,000、15,000、20,000、25,000、30,000、35,000、40,000、50,000、60,000、70,000、90,000、110,000、200,000、及び $400,000\text{ cm}^3$ （標準温度及び圧力）/ m^2 /日/酸素差圧1気圧のいずれかの値だけ高くすることができる。

【0120】

放射線エネルギー照射段階後の包装用フィルムは相対湿度0%及び23℃で測定した場合に少なくとも約100、500、1,000、3,000、5,000、8,000、10,000、15,000、20,000、25,000、30,000、35,000、40,000、50,000、100,000、200,000、400,000、800,000、及び $1,000,000\text{ cm}^3$ （標準温度及び圧力）/ m^2 /日/酸素差圧1気圧のいずれかの値の酸素透過率をもつことができる。放射線エネルギー照射段階後の包装用フィルムは相対湿度0%及び23℃で測定した場合に最大約3,000、5,000、8,000、10,000、15,000、20,000、25,000、30,000、35,000、40,000、50,000、60,000、70,000、90,000、110,000、200,000、及び $400,000\text{ cm}^3$ （標準温度及び圧力）/ m^2 /日/酸素差圧1気圧のいずれかの値の酸素透過率をもつことができる。

【0121】

二酸化炭素透過

包装用フィルムは相対湿度 0 % 及び 23 °C で測定した場合に最大約 4, 000、2, 000、1, 000、500、400、300、200、150、100、50、45、40、35、30、25、20、15、10、及び 5 cm^3 (標準温度及び圧力) / m^2 / 日 / 二酸化炭素差圧 1 気圧のいずれかの値の「初期」二酸化炭素透過率即ち放射線エネルギー照射段階前の二酸化炭素透過率をもつことができる。本明細書に記載する全二酸化炭素透過率は酸素でなく二酸化炭素に適応させた ASTM D-3985 に類似の方法に従ってこれらの条件で測定した値である。

【0122】

包装用フィルムは相対湿度 0 % 及び 23 °C で測定した場合に放射線エネルギー照射段階後の二酸化炭素透過率を放射線照射段階直前の包装用フィルムの二酸化炭素透過率よりも少なくとも約 100、500、1, 000、3, 000、5, 000、8, 000、10, 000、15, 000、20, 000、25, 000、30, 000、35, 000、40, 000、50, 000、100, 000、200, 000、400, 000、800, 000、及び 1, 000, 000 cm^3 (標準温度及び圧力) / m^2 / 日 / 二酸化炭素差圧 1 気圧のいずれかの値だけ高くすることができる。包装用フィルムは相対湿度 0 % 及び 23 °C で測定した場合に放射線照射段階後の二酸化炭素透過率を放射線照射段階直前の包装用フィルムの二酸化炭素透過率よりも最大約 3, 000、5, 000、8, 000、10, 000、15, 000、20, 000、25, 000、30, 000、35, 000、40, 000、50, 000、60, 000、70, 000、90, 000、110, 000、200, 000、及び 400, 000 cm^3 (標準温度及び圧力) / m^2 / 日 / 二酸化炭素差圧 1 気圧のいずれかの値だけ高くすることができる。

【0123】

放射線エネルギー照射段階後の包装用フィルムは相対湿度 0 % 及び 23 °C で測定した場合に少なくとも約 100、500、1, 000、3, 000、5, 000、8, 000、10, 000、15, 000、20, 000、25, 000、30, 000、35, 000、40, 000、50, 000、100, 000、200, 000、400, 000、800, 000、及び 1, 000, 000 cm^3 (標準温度及び圧力) / m^2 / 日 / 二酸化炭素差圧 1 気圧のいずれかの値の二酸化炭素透過率をもつことができる。放射線エネルギー照射段階後の包装用フィルムは相対湿度 0 % 及び 23 °C で測定した場合に最大約 3, 000、5, 000、8, 000、10, 000、15, 000、20, 000、25, 000、30, 000、35, 000、40, 000、50, 000、60, 000、70, 000、90, 000、110, 000、200, 000、及び 400, 000 cm^3 (標準温度及び圧力) / m^2 / 日 / 二酸化炭素差圧 1 気圧のいずれかの値の二酸化炭素透過率をもつことができる。

【0124】

水蒸気透過

包装用フィルムは ASTM F1249-01 (20 g 以下の値) 及び ASTM E96 (> 20 g の値) に従って測定した場合に最大約 150、100、80、60、50、40、20、15、10、5、1、及び 0.5 g / 100 in^2 . 24 時間 (湿度 100 %, 23 °C) のいずれかの値の「初期」水蒸気透過率即ち放射線エネルギー照射段階前の水蒸気透過率をもつことができる。本明細書に記載する全水蒸気透過率はこれらの条件で測定した値である。

【0125】

包装用フィルムは放射線エネルギー照射段階後の水蒸気透過率を放射線照射段階直前の包装用フィルムの水蒸気透過率よりも少なくとも約 500、400、300、250、200、150、100、80、60、50、40、20、15、10、及び 5 g / 100 in^2 . 24 時間 (湿度 100 %, 23 °C) のいずれかの値だけ高くすることができる。包装用フィルムは放射線照射段階後の水蒸気透過率を放射線照射段階直前の包装用フィルムの水蒸気透過率よりも最大約 1, 000、750、500、400、300、250、200、150、100、80、60、50、40、20、15、及び 10 g / 100 in^2 . 24 時間 (湿度 100 %, 23 °C) のいずれかの値だけ高くすることができる。

n^2 . 24時間（湿度100%、73°F）のいずれかの値だけ高くすることができる。

【0126】

放射線エネルギー照射段階後の包装用フィルムは少なくとも約500、400、300、250、200、150、100、80、60、50、40、20、15、10、及び5g/100in² . 24時間（湿度100%、23℃）のいずれかの値の水蒸気透過率をもつことができる。放射線エネルギー照射段階後の包装用フィルムは最大約1,000、750、500、400、300、250、200、150、100、80、60、50、40、20、15、及び10g/100in² . 24時間のいずれかの値の水蒸気透過率をもつことができる。

【0127】

包装用フィルムの使用

包装用フィルムはパッケージの封入内部スペースに調整気相を所望初期時間維持した後、パッケージの封入内部スペースを初期時間後に周囲空気に近い気相に変化させる（例えば迅速に変化させる）ことが有用なパッケージング又はその一部として使用することができる。

【0128】

例えば、パッケージの内部スペースの調整気相は酸素、二酸化炭素、又は窒素濃度を周囲空気より高くしてもよいし（例えば酸素、二酸化炭素、又は窒素が少なくとも約70、80、90、95容量%のいずれか）、酸素濃度を周囲空気より低くしてもよい（例えば、酸素が約10、5、1、0.5、及び0.05容量%未満のいずれか）。所望初期時間後に、包装用フィルムの気体透過率を増加するために有効な量の上記放射線エネルギーをパッケージの包装用フィルムに照射することができる。この結果、パッケージの内部スペース（例えば調整気相）から照射包装用フィルムを通して周囲気相への気体移動交換率と、周囲気相からパッケージの内部への移動率を増加し、パッケージの内部スペースの気相を周囲空気の気体濃度に近づけることができる。

【0129】

例えば、包装用フィルムを含むパッケージの内部の低酸素調整気相内に赤身肉を包装すると、包装した生赤身肉の賞味期間を延ばすことができる。低酸素気相に包装した生「赤身」肉は実際には紫色でもよい。所望時点（例えばパッケージがスーパーマーケット又は他の小売店に到着後）で、包装用フィルムの透過率を増加するために有効な量の放射線エネルギーをパッケージの包装用フィルムに照射することができる。周囲空気からの酸素はパッケージの内部スペースに移動して肉を所望赤色に「輝かせる」ことができる。

【0130】

包装用フィルムは袋、瓶、ケーシング、コンテナ、ラミネート、蓋、ライナー、パウチ、レセプタクル、トレイ、チューブ、成形又は非成形ウェブ、及びラップのいずれかに組込むか、成形するか、又はその一部として使用することができる。例えば、包装用フィルムはトレイのライナー又はトレイにシールされる蓋として使用することができる。包装用フィルムを含むパッケージは例えば液体製品、固体製品、及び／又は食品（例えば家禽肉、豚肉、牛肉、ソーセージ、羊肉、ヤギ肉、馬肉、及び魚肉等の挽き肉又は加工肉製品及び生赤身肉製品）を包装するために使用することができる。有用なパッケージ構造としてはエンドシール袋、サイドシール袋、Lシール袋、パウチ、及びシームドケーシング（例えばオーバーラップ又はフィン型シールを形成することによるバックシームドチューブ）が挙げられる。

【0131】

以下の実施例は本発明を更に例証及び説明する目的で記載し、如何なる点でも限定的であるとみなすべきではない。特に指定しない限り、部及び百分率は全て重量に基づく。

【実施例】

【0132】

SWNT材料をアーク放電法により製造した後に精製した。ナノチューブと結合したカルボン酸のエステル化により精製SWNT材料を官能化した。このために、N、N'-ジ

10

20

30

40

50

シクロヘキシルカルボジイミド (DCC, 400 mg, 1.2 mmol)、4-ジメチルアミノピリジン (DMAP, 66 mg, 0.3 mmol) 及び 1-ヒドロキシベンゾトリアゾール (HOBT, 130 mg, 0.6 mmol) をジメチルスルホキシド (DMSO, 15 mL) に溶かした。精製 SWNT 材料 (166 mg) を溶液に加えた後に 1 時間音波処理した。次に、ポリビニルアルコール (PVOH) の DMSO 溶液 (166 mg/mL, 10 mL) を加え、混合物を更に 24 時間音波処理した。こうして得られた暗色懸濁液を 7,200 rpm で遠心した。上清は官能化 SWNT 材料の暗色溶液であった。溶媒を除去後、黒色固体サンプルをまずアセトンで十分に洗浄した。得られた精製官能化 SWNT 材料を次に水に可溶化した。

【0133】

10

Dupont から商品名 ELVANOL 50-42 で市販されているポリビニルアルコール (PVOH) (87%~89% 部分加水分解) を官能化 SWNT 材料/水溶液に溶かし、総固形分 6 重量% と 100:1 の PVOH 対 SWNT 材料重量比をもつ PVOH-SWNT 溶液を形成した。

【0134】

(実施例 1)

湿潤性を増すように予めコロナ処理しておいたプロピレン-エチレンコポリマーの 2 ミルフィルム (ExxonMobil 製品 Escorene PP-9302) に上記 PVOH-SWNT 溶液をキャストした。キャストは #32 Meyer ロッドを使用して実施した。パス間に乾燥段階を挟んで複数回のパスを行った。乾燥は 60℃ に維持した強制通風炉で 45 分間実施した。最終 PVOH-SWNT コーティング厚は 0.3 ミルであった。PVOH-SWNT コーティングは光学的に透明であった。得られた実施例 1 のフィルムの総膜厚は約 2.3 ミルであった。

20

【0135】

(実施例 2)

実施例 1 を形成するために使用した方法と同様の方法を使用して Cargill-Dow 製品である 1 ミルポリ乳酸 (PLA) フィルムに上記 PVOH-SWNT 溶液をキャストし、厚さ 0.3 ミルの PVOH-SWNT コーティングをもつ PLA フィルムを形成した。PVOH-SWNT コーティングは光学的に透明であった。得られた実施例 2 のフィルムの総膜厚は約 1.3 ミルであった。

30

【0136】

(比較例 1)

比較例 1 は実施例 1 の作成に使用したプロピレン-エチレンコポリマーフィルムと同一のプロピレン-エチレンコポリマーの 2 ミルフィルム (ExxonMobil 製品 Escorene PP-9302) とした。

【0137】

(比較例 2)

Dupont から商品名 ELVANOL 50-42 で市販されている PVOH (87%~89% 部分加水分解) を水に溶かし、固形分 6 重量% の溶液を形成した。比較例 2 のフィルムを形成するために、コロナ処理しておいたプロピレン-エチレンコポリマーの 2 ミルフィルム (ExxonMobil 製品 Escorene PP-9302) に上記溶液を反復キャストし、0.3 ミル PVOH コーティングをもつ総厚 2.3 ミルのフィルムを形成した。

40

【0138】

(比較例 3)

比較例 2 を形成するために使用した方法と同様の方法を使用して、実施例 2 で使用した型の 1 ミル PLA フィルムに 0.3 ミル PVOH コーティングをコーティングし、総厚 1.3 ミルのフィルムを形成した。

【0139】

実施例 1 及び比較例 2 のフィルムにはフィルムから 38 mm の距離でキセノンランプ (

50

Xenon Corporation, Woburn, MA 製品 RC-747 パルスキセノンライト、4.2 インチスパイラルランプ) から 10 パルス/秒でパルス広帯域放射線 (波長 200 nm ~ 1,000 nm) を所定期間照射した。実施例 2 及び比較例 3 のフィルムには表 2 に示すように距離を 38 mm 又は 50 mm とした以外は同一条件を使用して広帯域放射線の放射線エネルギーを所定期間照射した。Xenon Corp. からの情報によると、ランプは 3.0 秒ずつ 3 回の読取りの平均を使用してランプハウジング窓の面から 1.1 インチ (27.94 mm) にて中心で測定した強度が 177 mW/cm² である。これらの読取りに使用した装置は International Light IL 1700 Meter/SED033, "B" フィルター, QNDS-2 にディフューザーを取付た。

10

【0140】

照射後に、Illinois instruments 8500 酸素透過率アナライザーで ASTM D-3985 に従って実施例 1-2 及び比較例 2-3 のフィルムの酸素透過率 (OTR) を測定し、相対湿度 0% 及び 23℃ で測定した cm³ (標準温度及び圧力) / m² / 日 / 酸素差圧 1 気圧として報告した。(試験サンプルサイズは約 5.5 インチ × 5.5 インチ平方であったので、フィルムの実試験面積は直径約 4.25 インチの円となった。) 同様に、照射しない比較例 1 のフィルムの酸素透過率もこれらの条件下で評価した。結果を表 1 及び 2 に示す。

【0141】

【表 1】

20

フィルム	組成	UV パルス照射時間(秒@38mm)	OTR*
比較例 1	PP	なし	3900
比較例 1	PP	なし	3420
比較例 2	PPw/PVOH	なし	59
比較例 2	PPw/PVOH	6	54
実施例 1	PPw/SWNT-PVOH	なし	30
実施例 1	PPw/SWNT-PVOH	なし	27
実施例 1	PPw/SWNT-PVOH	4	28
実施例 1	PPw/SWNT-PVOH	4	32
実施例 1	PPw/SWNT-PVOH	5	31
実施例 1	PPw/SWNT-PVOH	5	>100,000
実施例 1	PPw/SWNT-PVOH	5	>100,000
実施例 1	PPw/SWNT-PVOH	6	3940
実施例 1	PPw/SWNT-PVOH	6	3860

30

*O₂ 差圧 1 気圧における cc(STP)/m²・日(0%RH, 23°C)。

【0142】

表 1 に示すように、パルス広帯域放射線を 6 秒間照射した実施例 1 のフィルムの酸素透過率 (3940 及び 3860 cc/m²・日) は広帯域放射線を照射しなかった実施例 1 のフィルムの酸素透過率 (30 及び 27 cc/m²・日) よりも著しく高く、PVOH 遮断層を含まない比較例 1 のフィルムの酸素透過率 (3900 及び 3420 cc/m²・日) と同等であった。この結果から明らかなように、実施例 1 のフィルムに放射線エネルギーを照射すると、PVOH 遮断層により実施例 1 のフィルムに付与された酸素遮断属性を本質的に有効に除去することができた。

40

【0143】

同様に表 1 に示すように、パルス広帯域放射線を 5 秒間照射した実施例 1 のフィルムの酸素透過率 (>100,000 cc/m²・日) は広帯域放射線を照射しなかった実施例 1 のフィルムの酸素透過率 (30 及び 27 cc/m²・日) よりも著しく高く、更に P V

50

OH遮断層を含まない比較例1のフィルムの酸素透過率(3900及び3420cc/m²/日)よりも著しく高かった。実施例1のフィルム(5秒照射)は多数のピンホール(即ち孔)がフィルムの厚みを貫通しているため、フィルムは非常に高い酸素透過率を提供するために有効に多孔性であった。SWNT材料の構造破壊及び/又はSWNT材料により発生した局在熱はSWNT材料を含むPVOH遮断層の酸素透過率を有意に増加するに止まらず、フィルムの1層のみにSWNT材料を含むフィルム全体の厚みに貫通孔を形成することによりSWNT材料を含まない隣接フィルム層の酸素透過率も有意に増加したと考えられるので、この結果は特に驚くべき結果であり、予想外である。

【0144】

【表2】

10

フィルム	組成	UVパルス照射時間(秒/距離)	OTR*
比較例3	PLA	なし	1230
実施例2	PLA/SWNT-PVOH	なし	28
実施例2	PLA/SWNT-PVOH	なし	31
実施例2	PLA/SWNT-PVOH	2秒/50mm	27
実施例2	PLA/SWNT-PVOH	2秒/38mm	30
実施例2	PLA/SWNT-PVOH	3秒/38mm	27
実施例2	PLA/SWNT-PVOH	4秒/38mm	27
実施例2	PLA/SWNT-PVOH	5秒/50mm	24
実施例2	PLA/SWNT-PVOH	5秒/38mm	30
実施例2	PLA/SWNT-PVOH	5秒/38mm	>100,000
実施例2	PLA/SWNT-PVOH	6秒/38mm	>100,000

20

*0.差圧1気圧におけるcc(STP)/m².日(0%RH,23°C)。

【0145】

表2に示すように、パルス広帯域放射線を5秒間照射した実施例2のフィルムの酸素透過率(>100,000cc/m².日)とパルス広帯域放射線を6秒間照射した実施例2のフィルムの酸素透過率(>100,000cc/m².日)は広帯域放射線を照射しなかった実施例2のフィルムの酸素透過率(28及び31cc/m².日)よりも著しく高く、更にPVOH遮断層を含まない比較例3のフィルムの酸素透過率(1230cc/m²/日)よりも著しく高かった。酸素透過率が>100,000cc/m².日のこれらの実施例2の照射フィルムは多数のピンホール(即ち孔)がフィルムの厚みを貫通しているため、フィルムは有効に多孔性であった。この結果は表1について上述した理由により特に驚くべき結果であり、予想外である。

30

【0146】

本明細書に記載する任意数値範囲は下限値と上限値の間に少なくとも2単位の差があるという条件で下限値から上限値まで1単位ずつ増加させた全値を含む。1例として、成分の量又はプロセス変数(例えば温度、圧力、時間)の値が1~90、20~80、又は30~70のいずれか、あるいは少なくとも1、20、又は30及び最大90、80、又は70のいずれかとすることができると記載する場合には、15~85、22~68、43~51、及び30~32や、少なくとも15、少なくとも22、及び最大32等の値が本明細書に特に記載されていることを意味する。1未満の値については、1単位は適宜0.0001、0.001、0.01又は0.1とみなす。特に意図する数値の例しか示さないが、記載する最小値から最大値までの数値の可能な全組合せが同様に本明細書に特に記載されているものとみなす。

40

【0147】

上記記載は本発明の好適態様に関する。均等の原則を含む特許法の原則に従って解釈す

50

べきである特許請求の範囲に記載する本発明の精神とより広義の側面から逸脱することなく、種々の変形や変更を加えることができる。特許請求の範囲と特定実施例、又は特に指定する場合を除き、材料の量、反応条件、使用条件、分子量、及び／又は炭素原子数等を指定する本記載の全数量は本発明の最も広い範囲を表す「約」なる語を伴うと理解すべきである。本開示における要素又は特許請求の範囲における構成要素を単数形で記載する場合には特に記載しない限り、その要素又は構成要素を単数に限定するものではない。全ASTM試験の記載は本願の優先権出願日現在における最新の現行認可刊行版とする。このような各刊行ASTM試験法はその開示内容全体を参照して本明細書に組込む。

【図面の簡単な説明】

【0148】

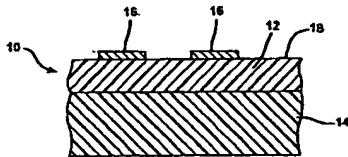
10

【図1】本発明の1態様の包装用フィルムの横断面図である。

【図2】本発明の別の態様の包装用フィルムの横断面図である。

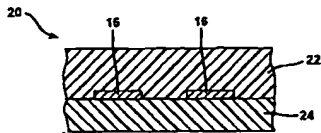
【図1】

FIG. 1



【図2】

FIG. 2



フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 101/00	B 6 5 D 65/40	D
	C 0 8 K 3/04	
	C 0 8 L 101/00	

(74)代理人 100124855

弁理士 坪倉 道明

(72)発明者 マイケル・デイ・グラー

アメリカ合衆国、サウス・カロライナ・2 9 6 8 1、シンプソンビル、パークデイル・ドライブ・1 1

(72)発明者 マービン・アール・ハイブズ

アメリカ合衆国、サウス・カロライナ・2 9 6 5 0、グリーア、ハツクニー・ロード・2 0 6

Fターム(参考) 3E086 AB02 AD01 AD03 AD04 AD05 AD13 AD24 BA04 BA15 BA24
 BA35 BB02 BB03 BB05 BB22 CA01 DA08
 4F073 AA17 BA07 BA11 BA14 BA17 BA18 BA23 BA26 BA29 BA52
 BB01 CA41 CA53 HA09 HA11
 4F100 AA37A AK16A AK21A AK27A AK41A AK45A AK46A AK69A ATOOB AT00C
 BA01 BA02 BA03 BA10B BA10C DJ10A EJ52A GB15 JD03A
 4J002 BB071 BB081 BB221 BD101 BE021 BE031 BG101 CF001 CF061 CF071
 CF081 CG011 CL001 CL031 CL051 DA026 GG02

【外国語明細書】

Specification

Title of Invention

METHOD OF INCREASING THE GAS TRANSMISSION RATE OF A FILM

BACKGROUND OF THE INVENTION

The present invention relates to packaging films, and more particularly to a method of increasing the gas transmission rate of a packaging film.

It is sometimes useful to package a product within a packaging atmosphere that is different from the composition (e.g., oxygen content) and/or condition (e.g., pressure) of ambient air. For example, fresh red meat may be packaged within a modified atmosphere to extend the shelf life of the packaged fresh red meat. The modified atmosphere may be one having a low amount of oxygen, such as less than about 0.5 volume % oxygen or less than about 0.05 volume % oxygen.

However, fresh red meat packaged in a low-oxygen atmosphere typically has a purple color that may displease retail customers. Therefore, it may be desirable to allow the composition and/or conditions of the modified atmosphere within the package to approach that of ambient air after the package arrives at a supermarket or other retail outlet. For example, oxygen from ambient air may be allowed to reach the interior of the package in order to cause the meat to "bloom" to a red color suitable for retail display.

Several package designs provide for transportation of a food product in a low-oxygen environment, and for the quick introduction of oxygen to allow the food product to bloom at the retail outlet before display to the consumer. See, for example, U.S. Patents 5,591,468; 5,686,126; 5,779,050; 5,919,547; and 6,032,800; each of which is incorporated herein in its entirety by reference.

Such packages may include a peelable laminate, for example a laminate that may be separated (e.g., hand peeled) into a relatively oxygen-permeable film and a relatively oxygen-impermeable film. Such a laminate may be sealed to a support member -- such as a tray supporting a fresh red meat product -- to form a low-oxygen modified-atmosphere, closed package having a relatively low oxygen-transmission rate to maintain the internal modified atmosphere in its modified condition. At the retail outlet, the relatively oxygen-impermeable film may be peeled from the laminate leaving the relatively oxygen-permeable film sealed to the

tray – resulting in a closed package having a relatively high oxygen transmission rate through the film, so that oxygen relatively quickly transfers through the film to bloom the meat to a bright red. However, a drawback to such systems is the requirement for peeling the relatively oxygen-impermeable film from the laminate.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention addresses one or more of the aforementioned problems. One embodiment is a method of increasing the gas transmission rate of a packaging film. A packaging film is provided, which comprises at least about 0.001 weight % of single-walled carbon nanotube material based on the weight of the film. The packaging film is exposed to an amount of radiation energy effective to increase the oxygen transmission rate of the packaging film by at least about 100 cubic centimeters (at standard temperature and pressure) per square meter per day per 1 atmosphere of oxygen pressure differential measured at 0% relative humidity and 23°C.

Another embodiment of the invention is a packaging film comprising at least one layer comprising 100 weight parts of oxygen barrier polymer selected from one or more of ethylene/vinyl alcohol copolymer, polyvinyl alcohol, vinylidene chloride polymer, polyalkylene carbonate, polyester, polyacrylonitrile, and polyamide. The at least one layer also comprises at least about 0.001 weight parts of single-walled carbon nanotube material per 100 weight parts oxygen barrier polymer.

Still another embodiment of the invention is a packaging film comprising at least one layer. One or more discontinuous regions are supported by the at least one layer of the film. The one or more discontinuous regions comprise at least about 0.001 weight % of single-walled carbon nanotube material based on the weight of the film.

These and other objects, advantages, and features of the invention may be more readily understood and appreciated by reference to the detailed description of the invention and the drawings.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 is a representational cross-section of a packaging film of one embodiment of the invention.

Figure 2 is a representational cross-section of a packaging film of another embodiment of the invention.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

A packaging film comprises single-walled carbon nanotube ("SWNT") material. The gas transmission rate of the film may be increased by exposing the film to an effective amount of radiation energy.

Packaging Film

A packaging film is a film that comprises one or more polymers and that is useful as part of a package or packaging system. For example, any of the following may comprise a packaging film: bags, bottles, casings, containers, laminates, lids, liners, pouches, receptacles, trays, tubes, formed or non-formed webs, and wraps.

The packaging film may have any total thickness as long as it provides the desired properties (e.g., flexibility, Young's modulus, optics, strength, barrier) for the given packaging application of expected use. The film may have a thickness of less than about any of the following: 20 mils, 10 mils, 5 mils, 4 mils, 3 mils, 2 mils, 1.5 mils, 1.2 mils, and 1 mils. The film may also have a thickness of at least about any of the following: 0.25 mils, 0.3 mils, 0.35 mils, 0.4 mils, 0.45 mils, 0.5 mils, 0.6 mils, 0.75 mils, 0.8 mils, 0.9 mils, 1 mil, 1.2 mils, 1.4 mils, and 1.5 mils.

The packaging film may be monolayer or multilayer. The film may comprise at least any of the following number of layers: 2, 3, 4, and 5. The film may comprise at most any of the following number of layers: 20, 15, 10, 9, 7, 5, 3, 2, and 1. The term "layer" refers to a discrete film component which is coextensive with the film and has a substantially uniform composition. Any of the layers of the film may have a thickness of at least about any of the following: 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, and 1 mil. Any of the layers of the film may have a thickness of at most about any of the following: 5 mils, 2 mils, and 0.5 mils. Any of the layers of the film may

have a thickness as a percentage of the total thickness of the film of at least about any of the following values: 1, 3, 5, 7, 10, 15, and 20 %. Any of the layers of the film may have a thickness as a percentage of the total thickness of the film of at most about any of the following values: 80, 50, 40, 35, and 30 %.

The packaging film or a particular layer of the packaging film may have a composition such that any of the below described polymers comprises at least about any of the following weight percent values: 30, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 99 and 100% by weight of the film or by weight of a particular layer.

The packaging film or any of the particular layers of the packaging film discussed below may be unperforated. As used herein, "unperforated" means that the film (or layer) is substantially devoid of apertures extending through the thickness of the film (or layer). After the radiation energy exposing step discussed below, the packaging film or any of the particular layers of the packaging film discussed below may be perforated (e.g., with a plurality of apertures) or may be unperforated.

Single-Walled Nanotube Material

The film comprises single-walled carbon nanotube ("SWNT") material. SWNT material comprises at least one type of SWNTs. SWNT material may comprise any of two, at least two, three, at least three, four, and at least four types of SWNTs. A SWNT comprises a hollow carbon fiber having essentially a single layer of carbon atoms forming the wall of the fiber. A SWNT may be considered as comprising a single-layered graphene sheet. A SWNT comprises a crystalline tubular form of carbon that is related to the C₆₀ molecules known as "fullerenes." SWNT material may also be referred to as "fullerene pipes" (see Science, 1998, vol. 280, page 1254) or "carbon single tubes" (see Japanese Unexamined Patent Application, First Publication, No. Hei 8-91816).

The average diameter of the SWNT material may be at most about any of the following: 50, 40, 30, 20, 10, 5, 3, 2, and 1 nm; and may be at least about any of the following: 0.8, 1, 2, 3, 5, 10, 15, and 20 nm. The ratio of average tube length of SWNT material to the average diameter of the SWNT material may be at least about any of the following: 3, 5, 8, 10,

20, 100, 500, 1,000, 5,000, and 10,000; and may be at most about any of the following: 5, 8, 10, 20, 100, 500, 1,000, 5,000, 10,000, and 20,000.

SWNT material, and methods of making SWNTs, are known in the art. See, for example, U.S. Patents 5,424,054; 5,753,088; 6,063,243; 6,331,209; 6,333,016; 6,413,487; 6,426,134; 6,451,175; 6,455,021; 6,517,800; U.S. Patent Publication 2002/0122765 A1; Iijima et al., *Nature*, Vol. 363, p. 603 (1993); D.S. Bethune et al., *Nature* 63 (1993) 060; R. Smalley et al., *Chem. Phys. Letters*, Vol. 243 (1995) 49-54; and *Science* Vol. 273 (1996) 483-487; each of which is incorporated herein in its entirety by reference.

At least a portion of SWNT material may be functionalized (e.g., derivatized), for example, functionalized with PVOH- or EVOH-containing copolymers. See, for example, Yi Lin et al., "Polymeric Carbon Nanocomposites from Carbon Nanotubes Functionalized with Matrix Polymer," *Macromolecules*, vol. 36, No. 19, pp. 7199-7204 (August 2003), which is incorporated herein in its entirety by reference. A functionalized SWNT may be chemically bonded to or within one or more chains of a polymer. (See, e.g., U.S. Patent 6,426,134.) For example, a functionalized SWNT may bear a carboxyl group at one end that can serve as a chain-terminating group of a polymer chain, or may bear carboxyl groups at both ends, and through copolymerization may reside at the end of or within a polymer chain. A functionalized SWNT may reside at the end of polymer chains, within the polymer chains, or both.

The SWNT material may be dispersed in the film, for example, so that the SWNT material is evenly dispersed throughout the film. Alternatively, one or more layers of the film may comprise SWNT material (e.g., dispersed in one or more layers of the film), while one or more other layers of the film may be substantially devoid of SWNT material. For example, a barrier layer of the film (discussed below) may comprise SWNT material, or a barrier layer may be substantially devoid of SWNT material. The film may include one or two layers comprising SWNT material directly adhered to a barrier layer.

The film or a layer of the film (e.g., a barrier layer of the film) may comprise at least about any of the following amounts of SWNT material: 0.001%, 0.005%, 0.01%, 0.05%, 0.1%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 2.5%, 3%, 4%, 5%, 8%, 10%, 12%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, and 40% based on the weight of the film or the weight of a layer incorporating the SWNT material. The film or a layer of the film (e.g., a barrier layer) may comprise at most about any of

the following amounts of SWNT material: 50%, 40%, 30%, 20%, 15%, 10%, 8%, 6%, 5%, 4%, 3%, 2%, 1%, 0.5%, 0.1%, 0.05%, and 0.01% based on the weight of the film or the weight of the layer.

In one embodiment, packaging film 10 (Figure 1), which comprises outer layer 12 and one or more other layers 14, may comprise SWNT material by incorporating SWNT in one or more selected regions of the film, such as one or more discontinuous regions 16 supported by the outer layer 12 of film 10, in which case the one or more discontinuous regions 16 may form at least a portion of the outer surface 18 of film 10.

In another embodiment, packaging film 20 (Figure 2), which comprises one or more layers 22 and one or more other layers 24, may comprise SWNT material by incorporating SWNT in one or more selected regions of the film, such as one or more discontinuous regions 16 internal to the film structure (e.g., between layers 22 and 24).

In either embodiment, the one or more discontinuous regions 16 may comprise any of the percentages of SWNT material mentioned in the previous paragraph (but in relation to the weight of the one or more discontinuous regions). The one or more discontinuous regions 16 may comprise polymer (e.g., thermoplastic polymer), such as one or more of any of the polymers described in this application in any of the percentage amounts described in this application (but in relation to the weight of the one or more discontinuous regions). The one or more discontinuous regions 16 may comprise one or more printing inks or varnishes.

The one or more discontinuous regions 16 may be in the shape of a dot, a strip, or other arrangement to form a desired area shape on the surface 18 of the film outer layer 12. The one or more discontinuous regions 16 may be deposited onto the film outer layer, for example, by "printing" (i.e., using a print application method) to apply a mixture comprising polymer resin and SWNT material onto the film outer layer in one or more selected regions. Useful printing methods for applying the mixture include one or more of printing methods known to those of skill in the art, such as screen, gravure, flexographic, roll, metering rod coating, ink-jet, digital, and toner print techniques.

Discontinuous regions 16 that have been deposited on an outer layer may subsequently become internal to the film structure by laminating or otherwise depositing one or more additional film layers over the discontinuous regions that incorporate SWNT. For

example, just as a printed image may be "trap printed" by laminating a film over the printed image, so too can discontinuous regions 16 be trapped by an outer film layer.

The discontinuous regions 16 incorporating SWNT material may take the form of one or more bands (e.g., "stripes" or "lanes") of polymeric resin, as described in U.S. Patent 5,110,530 to Havens, which is incorporated herein in its entirety by reference. Such bands may incorporate the dispersed SWNT rather than or in addition to pigment. Such bands may also be internal or external to the film layer structure.

The packaging film may comprise at least about any of the following amounts of SWNT material: 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4, 5, 8, 10, 12, 15, 20, 25, 30, 35, and 40 weight parts SWNT material per 100 weight parts barrier polymer in the film. The film may comprise at most about any of the following amounts of SWNT material: 50, 40, 30, 20, 15, 10, 8, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0.5, 0.1, 0.05, and 0.01 weight parts SWNT material per 100 weight parts barrier polymer in the film. The forgoing weight ratios of this paragraph may also apply as the weight part of SWNT material to 100 weight parts of one or more of any particular barrier polymers identified below.

A layer of the film (e.g., a barrier layer as discussed below) may comprise at least about any of the following amounts of SWNT material based on the total amount of SWNT material in the packaging film: 50, 60, 70, 80, 90, 95, 99 weight %. A layer of the film comprising any of the foregoing amounts of SWNT material may also have a thickness of at most about any of the following percentages based on the total thickness of the packaging film: 50, 40, 30, 20, 15, 10, and 5%.

A barrier layer (discussed below) and/or a layer comprising SWNT material may be an outer layer of the film. An outer layer may be an "outside layer" of the film (i.e., an outer layer adapted or designed to face to the outside of a package incorporating the film) or an "inside layer" of the film (i.e., an outer layer adapted or designed to face the inside of a package incorporating the film). If the film comprises only one layer, then the one layer may be considered an "outer layer." A barrier layer and/or a layer comprising SWNT material may be an inner or interior layer of the film. An inner or interior layer of the film is between two outer layers of the film.

Barrier Polymers

The packaging film may comprise one or more barrier polymers. A "barrier polymer" is a polymer that may markedly decrease the transmission rate of a specified gas through a film incorporating the polymer, relative to a comparable film not incorporating the polymer. Thus, the barrier polymer for a specified gas imparts enhanced barrier attributes to the film relative to the specified gas. When the term "barrier polymer" is used in this application without reference to a specified gas, it is understood that the term may be in reference to any of water vapor, oxygen, and/or carbon dioxide gases.

For example, an "oxygen barrier polymer" may markedly decrease the oxygen gas transmission rate through a film incorporating the oxygen barrier polymer, because the oxygen barrier polymer imparts enhanced oxygen barrier attributes to the film. If the barrier polymer is effective for carbon dioxide, then the polymer may be considered a "carbon dioxide barrier polymer." If the barrier polymer is effective for water vapor, then the barrier polymer may be considered a "water vapor barrier polymer." A barrier polymer that is effective as a barrier for one type of gas may also be effective as a barrier to one or more other gases. For example, a barrier polymer that is effective for oxygen may also be effective for carbon dioxide, such that the same polymer may be considered an oxygen barrier polymer and a carbon dioxide barrier polymer.

If the packaging film is multilayered, then the one or more layers of the film that incorporate one or more barrier polymers in an amount sufficient to notably decrease the transmission rate of a specified gas through the film may be considered "barrier layers" with respect to the specified gas. If the film is monolayer and incorporates one or more barrier polymers, then the monolayer film itself may be considered a "barrier layer." For example, if a layer comprises an oxygen barrier polymer, then the layer may be considered an oxygen barrier layer.

The film or a barrier layer of the film may comprise one or more barrier polymers in an amount of at least about any of the following: 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 97%, 98%, 99%, and 99.5%, based on the weight of the film or the barrier layer, respectively.

The film or a barrier layer may comprise more than one barrier polymer such as a blend of barrier polymers, for example, two barrier polymers, at least two barrier polymers, three

barrier polymers, and at least three barrier polymers. The film or a barrier layer may comprise a first barrier polymer in any of the following amounts (based on the weight of the film or barrier layer): at least about 40%, at least about 50%, at least about 60%, at least about 70%, at least about 80%, at least about 90%, at least about 95%, and the ranges between any of these forgoing values (e.g., from about 60 to about 80%). The film or a barrier layer may comprise a second barrier polymer in any of the following amounts (based on the weight of the film or barrier layer): less than about 60%, less than about 50%, less than about 40%, less than about 30%, less than about 20%, less than about 10%, and less than about 5%, and the ranges between any of these forgoing values (e.g., from about 20 to about 40%). The film or a barrier layer may comprise a third barrier polymer in any of the following amounts (based on the weight of the film or barrier layer): less than about 60%, less than about 50%, less than about 40%, less than about 30%, less than about 20%, less than about 10%, and less than about 5%, and the ranges between any of these forgoing values (e.g., from about 20 to about 40%).

A layer of the packaging film may comprise at least about any of the following amounts of a barrier polymer (e.g., oxygen, carbon dioxide, or water vapor barrier polymer) based on the total amount of that class of barrier polymer (e.g., oxygen, carbon dioxide, or water vapor barrier polymer) in the packaging film: 50, 60, 70, 80, 90, 95, and 99 weight %.

A barrier layer may have a thickness of at least about any of the following: 0.05 mils, 0.1 mils, 0.2 mils, 0.25 mils, 0.3 mils, 0.35 mils, 0.4 mils, 0.45 mils, 0.5 mils, 0.6 mils, 0.75 mils, 0.8 mils, 0.9 mils, 1 mil, 1.2 mils, 1.4 mils, and 1.5 mils. A barrier layer may have a thickness of less than about any of the following: 5 mils, 4 mils, 3 mils, 2 mils, 1.5 mils, 1.2 mils, and 1 mils.

Exemplary oxygen barrier polymers include: ethylene/vinyl alcohol copolymer ("EVOH"), polyvinyl alcohol ("PVOH"), vinylidene chloride polymers ("PVdC"), polyalkylene carbonate, polyester (e.g., PET, PEN), polyacrylonitrile ("PAN"), and polyamide.

EVOH

Useful ethylene/vinyl alcohol copolymer ("EVOH") may have an ethylene content of about 32%, or at least about any of the following values: 20%, 25%, and 30% by weight. EVOH may have an ethylene content of at most about any of the following values: 40%, 35%,

and 33% by weight. EVOH may include saponified or hydrolyzed ethylene/vinyl acetate copolymers, such as those having a degree of hydrolysis of at least about any of the following values: 50% and 85%.

PVdC

Vinylidene chloride polymer ("PVdC") refers to a vinylidene chloride-containing polymer or copolymer – that is, a polymer that includes monomer units derived from vinylidene chloride ($\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$) and also, optionally, monomer units derived from one or more of vinyl chloride, styrene, vinyl acetate, acrylonitrile, and $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ alkyl esters of (meth)acrylic acid (e.g., methyl acrylate, butyl acrylate, methyl methacrylate). As used herein, "(meth)acrylic acid" refers to both acrylic acid and/or methacrylic acid; and "(meth)acrylate" refers to both acrylate and methacrylate. Examples of PVdC include one or more of the following: vinylidene chloride homopolymer, vinylidene chloride/vinyl chloride copolymer ("VDC/VC"), vinylidene chloride/methyl acrylate copolymer, vinylidene chloride/ethyl acrylate copolymer, vinylidene chloride/ethyl methacrylate copolymer, vinylidene chloride/methyl methacrylate copolymer, vinylidene chloride/butyl acrylate copolymer, vinylidene chloride/styrene copolymer, vinylidene chloride/acrylonitrile copolymer, and vinylidene chloride/vinyl acetate copolymer.

Useful PVdC includes that having at least about 75, at most about 95, and at most about 98 weight % vinylidene chloride monomer. Useful PVdC (for example, as applied by latex emulsion coating) includes that having at least about any of 5%, 10%, and 15% – and/or at most about any of 25%, 22%, 20%, and 15 weight % – comonomer with the vinylidene chloride monomer.

Useful PVdC includes that having a weight-average molecular weight (M_w) of at least about any of the following 10,000; 50,000; 80,000; 90,000; 100,000; 111,000; 120,000; 150,000; and 180,000; and at most about any of the following: 180,000, 170,000; 160,000; 150,000; 140,000; 100,000; and 50,000. Useful PVdC also includes that having a viscosity-average molecular weight (M_v) of at least about any of the following: 130,000; 150,000; 170,000; 200,000; 250,000; and 300,000; and at most about any of the following: 300,000; 270,000; 250,000; and 240,000.

A oxygen barrier layer that includes PVdC may also include a thermal stabilizer (e.g., a hydrogen chloride scavenger such as epoxidized soybean oil) and a lubricating processing aid (e.g., one or more acrylates).

Polyamide

Useful polyamides may include those of the type that may be formed by the polycondensation of one or more diamines with one or more diacids and/or of the type that may be formed by the polycondensation of one or more amino acids. Useful polyamides include aliphatic polyamides and aliphatic/aromatic polyamides.

Representative aliphatic diamines for making polyamides include those having the formula:



where n has an integer value of 1 to 16. Representative examples include trimethylenediamine, tetramethylenediamine, pentamethylenediamine, hexamethylenediamine, octamethylenediamine, decamethylenediamine, dodecamethylenediamine, hexadecamethylenediamine. Representative aromatic diamines include p-phenylenediamine, 4,4'-diaminodiphenyl ether, 4,4'-diaminodiphenyl sulphone, 4,4'-diaminodiphenylethane. Representative alkylated diamines include 2,2-dimethylpentamethylenediamine, 2,2,4-trimethylhexamethylenediamine, and 2,4,4-trimethylpentamethylenediamine. Representative cycloaliphatic diamines include diaminodicyclohexylmethane. Other useful diamines include heptamethylenediamine, nonamethylenediamine, and the like.

Representative diacids for making polyamides include dicarboxylic acids, which may be represented by the general formula:



where Z is representative of a divalent aliphatic or cyclic radical containing at least 2 carbon atoms. Representative examples include aliphatic dicarboxylic acids, such as adipic acid, sebacic acid, octadecanedioic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, dodecanedioic acid, and glutaric acid; and aromatic dicarboxylic acids, such as isophthalic acid and terephthalic acid.

The polycondensation reaction product of one or more of the above diamines with one or more of the above diacids may form useful polyamides. Representative polyamides of the type that may be formed by the polycondensation of one or more diamines with one or more diacids include aliphatic polyamides such as poly(hexamethylene adipamide) ("nylon-6,6"), poly(hexamethylene sebacamide) ("nylon-6,10"), poly(heptamethylene pimelamide) ("nylon-7,7"), poly(octamethylene suberamide) ("nylon-8,8"), poly(hexamethylene azelamide) ("nylon-6,9"), poly(nonamethylene azelamide) ("nylon-9,9"), poly(decamethylene azelamide) ("nylon-10,9"), poly(tetramethylenediamine-co-oxalic acid) ("nylon-4,2"), the polyamide of n-dodecanedioic acid and hexamethylenediamine ("nylon-6,12"), the polyamide of dodecamethylenediamine and n-dodecanedioic acid ("nylon-12,12").

Representative aliphatic/aromatic polyamides include poly(tetramethylenediamine-co-isophthalic acid) ("nylon-4,I"), polyhexamethylene isophthalamide ("nylon-6,I"), polyhexamethylene terephthalamide ("nylon-6,II"), poly(2,2,2-trimethyl hexamethylene terephthalamide), poly(m-xylylene adipamide) ("nylon-MXD,6"), poly(p-xylylene adipamide), poly(hexamethylene terephthalamide), poly(dodecamethylene terephthalamide), and polyamide-MXD,I.

Representative polyamides of the type that may be formed by the polycondensation of one or more amino acids include poly(4-aminobutyric acid) ("nylon-4"), poly(6-aminohexanoic acid) ("nylon-6" or "poly(caprolactam)"), poly(7-aminooctanoic acid) ("nylon-7"), poly(8-aminooctanoic acid) ("nylon-8"), poly(9-aminononanoic acid) ("nylon-9"), poly(10-aminodecanoic acid) ("nylon-10"), poly(11-aminoundecanoic acid) ("nylon-11"), and poly(12-aminododecanoic acid) ("nylon-12").

Representative copolyamides include copolymers based on a combination of the monomers used to make any of the foregoing polyamides, such as, nylon-4/6, nylon-6/6, nylon-6/9, nylon-6/12, caprolactam/hexamethylene adipamide copolymer ("nylon-6,6/6"), hexamethylene adipamide/caprolactam copolymer ("nylon-6/6,6"), trimethylene adipamide/hexamethylene azelamide copolymer ("nylon-trimethyl 6,2/6,2"), hexamethylene adipamide-hexamethylene-azelamide caprolactam copolymer ("nylon-6,6/6,9/6"), hexamethylene adipamide/hexamethylene-isophthalamide ("nylon-6,6/6,I"), hexamethylene

adipamide/hexamethyleneterephthalamide ("nylon-6,6/6,T"), nylon-6,T/6,I, nylon-6/MXD,T/MXD,I, nylon-6,6/6,10, and nylon-6,I/6,T.

Conventional nomenclature typically lists the major constituent of a copolymer before the slash ("/") in the name of a copolymer; however, in this application the constituent listed before the slash is not necessarily the major constituent unless specifically identified as such. For example, unless the application specifically notes to the contrary, "nylon-6/6,6" and "nylon-6,6/6" may be considered as referring to the same type of copolyamide.

Polyamide copolymers may include the most prevalent polymer unit in the copolymer (e.g., hexamethylene adipamide as a polymer unit in the copolymer nylon-6,6/6) in mole percentages ranging from any of the following: at least about 50%, at least about 60%, at least about 70%, at least about 80%, and at least about 90%, and the ranges between any of the forgoing values (e.g., from about 60 to about 80%); and may include the second most prevalent polymer unit in the copolymer (e.g., caprolactam as a polymer unit in the copolymer nylon-6,6/6) in mole percentages ranging from any of the following: less than about 50%, less than about 40%, less than about 30%, less than about 20%, less than about 10%, and the ranges between any of the forgoing values (e.g., from about 20 to about 40%).

Useful polyamides include those that are approved by the controlling regulating agency (e.g., the U.S. Food and Drug Agency) for either direct contact with food and/or for use in a food packaging film, at the desired conditions of use.

Polyesters

Useful polyesters include those made by: 1) condensation of polyfunctional carboxylic acids with polyfunctional alcohols, 2) polycondensation of hydroxycarboxylic acid, and 3) polymerization of cyclic esters (e.g., lactone).

Exemplary polyfunctional carboxylic acids (and their derivatives such as anhydrides or simple esters like methyl esters) include aromatic dicarboxylic acids and derivatives (e.g., terephthalic acid, isophthalic acid, dimethyl terephthalate, dimethyl isophthalate) and aliphatic dicarboxylic acids and derivatives (e.g., adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, oxalic acid, succinic acid, glutaric acid, dodecanoic diacid, 1,4-cyclohexane

dicarboxylic acid, dimethyl-1,4-cyclohexane dicarboxylate ester, dimethyl adipate). Useful dicarboxylic acids also include those discussed above in the polyamide section. As is known to those of skill in the art, polyesters may be produced using anhydrides and esters of polyfunctional carboxylic acids.

Exemplary polyfunctional alcohols include dihydric alcohols (and bisphenols) such as ethylene glycol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 1,4-cyclohexanedimethanol, 2,2-dimethyl-1,3-propanediol, 1,6-hexanediol, poly(tetrahydroxy-1,1'-biphenyl, 1,4-hydroquinone, and bisphenol A).

Exemplary hydroxycarboxylic acids and lactones include 4-hydroxybenzoic acid, 6-hydroxy-2-naphthoic acid, pivalolactone, and caprolactone.

Useful polyesters include homopolymers and copolymers. These may be derived from one or more of the constituents discussed above. Exemplary polyesters include poly(ethylene terephthalate) ("PET"), poly(butylene terephthalate) ("PBT"), and poly(ethylene naphthalate) ("PEN"). If the polyester includes a mer unit derived from terephthalic acid, then such mer content (mole %) of the diacid of the polyester may be at least about any the following: 70, 75, 80, 85, 90, and 95 %.

The polyester may be thermoplastic. The polyester (e.g., copolyester) of the film may be amorphous, or may be partially crystalline (semi-crystalline), such as with a crystallinity of at least about, or at most about, any of the following weight percentages: 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, and 50 %.

Other Polymers

The packaging film may comprise one or more thermoplastic polymers, including polyolefins, polystyrenes, polyurethanes, and ionomers.

Useful polyolefins include ethylene homo- and co-polymers and propylene homo- and co-polymers. Ethylene homopolymers include high density polyethylene ("HDPE") and low density polyethylene ("LDPE"). Ethylene copolymers include ethylene/alpha-olefin copolymers ("EAOs"), ethylene/unsaturated ester copolymers, and ethylene/(meth)acrylic acid. ("Copolymer" as used in this application means a polymer derived from two or more types of monomers, and includes terpolymers, etc.)

EAOs are copolymers of ethylene and one or more alpha-olefins, the copolymer having ethylene as the majority mole-percentage content. The comonomer may include one or more C₃-C₂₀ α-olefins, one or more C₄-C₁₂ α-olefins, and one or more C₄-C₈ α-olefins. Useful α-olefins include 1-butene, 1-hexene, 1-octene, and mixtures thereof.

EAOs include one or more of the following: 1) medium density polyethylene ("MDPE"), for example having a density of from 0.926 to 0.940 g/cm³; 2) linear medium density polyethylene ("LMDPE"), for example having a density of from 0.926 to 0.940 g/cm³; 3) linear low density polyethylene ("LLDPE"), for example having a density of from 0.919 to 0.925 g/cm³; 4) very-low or ultra-low density polyethylene ("VLDPE" and "ULDPE"), for example having density below 0.915 g/cm³, and 5) homogeneous EAOs. Useful EAOs include those having a density of less than about any of the following: 0.925, 0.922, 0.92, 0.917, 0.915, 0.912, 0.91, 0.907, 0.905, 0.903, 0.9, and 0.898 grams/cubic centimeter. Unless otherwise indicated, all densities herein are measured according to ASTM D1505.

The polyethylene polymers may be either heterogeneous or homogeneous. As is known in the art, heterogeneous polymers have a relatively wide variation in molecular weight and composition distribution. Heterogeneous polymers may be prepared with, for example, conventional Ziegler-Natta catalysts.

On the other hand, homogeneous polymers are typically prepared using metallocene or other single-site catalysts. Such single-site catalysts typically have only one type of catalytic site, which is believed to be the basis for the homogeneity of the polymers resulting from the polymerization. Homogeneous polymers are structurally different from heterogeneous polymers in that homogeneous polymers exhibit a relatively even sequencing of comonomers within a chain, a mirroring of sequence distribution in all chains, and a similarity of length of all chains. As a result, homogeneous polymers have relatively narrow molecular weight and composition distributions. Examples of homogeneous polymers include the metallocene-catalyzed linear homogeneous ethylene/alpha-olefin copolymer resins available from the Exxon Chemical Company (Baytown, TX) under the EXACT trademark, linear homogeneous ethylene/alpha-olefin copolymer resins available from the Mitsui Petrochemical Corporation under the TAFMER trademark, and long-chain branched, metallocene-catalyzed homogeneous

ethylene/alpha-olefin copolymer resins available from the Dow Chemical Company under the AFFINITY trademark.

Another useful ethylene copolymer is ethylene/unsaturated ester copolymer, which is the copolymer of ethylene and one or more unsaturated ester monomers. Useful unsaturated esters include: 1) vinyl esters of aliphatic carboxylic acids, where the esters have from 4 to 12 carbon atoms, and 2) alkyl esters of acrylic or methacrylic acid (collectively, "alkyl (meth)acrylate"), where the esters have from 4 to 12 carbon atoms.

Representative examples of the first ("vinyl ester") group of monomers include vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl hexanoate, and vinyl 2-ethylhexanoate. The vinyl ester monomer may have from 4 to 8 carbon atoms, from 4 to 6 carbon atoms, from 4 to 5 carbon atoms, and preferably 4 carbon atoms.

Representative examples of the second ("alkyl (meth)acrylate") group of monomers include methyl acrylate, ethyl acrylate, isobutyl acrylate, n-butyl acrylate, hexyl acrylate, and 2-ethylhexyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, isobutyl methacrylate, n-butyl methacrylate, hexyl methacrylate, and 2-ethylhexyl methacrylate. The alkyl (meth)acrylate monomer may have from 4 to 8 carbon atoms, from 4 to 6 carbon atoms, and preferably from 4 to 5 carbon atoms.

The unsaturated ester (i.e., vinyl ester or alkyl (meth)acrylate) comonomer content of the ethylene/unsaturated ester copolymer may range from about 6 to about 18 weight %, and from about 8 to about 12 weight %, based on the weight of the copolymer. Useful ethylene contents of the ethylene/unsaturated ester copolymer include the following amounts: at least about 82 weight %, at least about 85 weight %, at least about 88 weight %, no greater than about 94 weight %, no greater than about 93 weight %, and no greater than about 92 weight %, based on the weight of the copolymer.

Representative examples of ethylene/unsaturated ester copolymers include ethylene/methyl acrylate, ethylene/methyl methacrylate, ethylene/ethyl acrylate, ethylene/ethyl methacrylate, ethylene/butyl acrylate, ethylene/2-ethylhexyl methacrylate, and ethylene/vinyl acetate.

Another useful ethylene copolymer is ethylene/(meth)acrylic acid, which is the copolymer of ethylene and acrylic acid, methacrylic acid, or both.

Useful propylene copolymer includes propylene/ethylene copolymers ("EPC"), which are copolymers of propylene and ethylene having a majority weight % content of propylene, such as those having an ethylene comonomer content of less than 10%, less than 6%, and at least about 2% by weight.

Ionomer is a copolymer of ethylene and an ethylenically unsaturated monocarboxylic acid having the carboxylic acid groups partially neutralized by a metal ion, such as sodium or zinc. Useful ionomers include those in which sufficient metal ion is present to neutralize from about 10% to about 60% of the acid groups in the ionomer. The carboxylic acid is preferably "(meth)acrylic acid" – which means acrylic acid and/or methacrylic acid. Useful ionomers include those having at least 50 weight % and preferably at least 80 weight % ethylene units. Useful ionomers also include those having from 1 to 20 weight percent acid units. Useful ionomers are available, for example, from Dupont Corporation (Wilmington, DE) under the SURLYN trademark.

Tie Layer

A tie layer (e.g., a second layer) is a layer directly adhered (i.e., directly adjacent) to first and third layers, and has the primary function of improving the adherence of the first layer to the third layer. For example, the film may include one or two tie layers directly adhered to a barrier layer and/or one or two tie layers directly adhered to a layer comprising SWNT material.

A tie layer may comprise SWNT material. Further, a tie layer may comprise one or more polymers having grafted polar groups so that the polymer is capable of enhanced bonding to polar polymers such as EVOH. Useful polymers for tie layers include ethylene/unsaturated acid copolymer, ethylene/unsaturated ester copolymer, anhydride-modified polyolefin, polyurethane, and mixtures thereof. Further exemplary polymers for tie layers include one or more of the polyamides previously discussed; ethylene/vinyl acetate copolymer having a vinyl acetate content of at least about any of the following: 3, 6, and 15 weight %; ethylene/methyl acrylate copolymer having a methyl acrylate content of at least about 20 weight %; anhydride-modified ethylene/methyl acrylate copolymer having a methyl acrylate content of at least about any of the following: 5, 10, 15, and 20 weight %; and anhydride-modified ethylene/alpha-olefin copolymer, such as an anhydride grafted LLDPE.

Modified polymers or anhydride-modified polymers include polymers prepared by copolymerizing an unsaturated carboxylic acid (e.g., maleic acid, fumaric acid), or a derivative such as the anhydride, ester, or metal salt of the unsaturated carboxylic acid with -- or otherwise incorporating the same into -- an olefin homopolymer or copolymer. Thus, anhydride-modified polymers have an anhydride functionality achieved by grafting or copolymerization.

Additional Layers of the Film

The film may include one or more layers in addition to the one or more barrier layers and/or the one or more layers comprising SWNT material. Such additional layers may include one or more tie layers, one or more heat seal layers, an outside layer, an inside layer, one or more abuse layers, and one or more bulk or core layers. Any of these layers may comprise SWNT material, or may be substantially devoid of SWNT material.

Below are some examples of combinations in which the alphabetical symbols designate the layers. Where the film representation below includes the same letter more than once, each occurrence of the letter may represent the same composition or a different composition within the class that performs a similar function.

C/A/E, C/B/A/E, C/B/A/B/E, C/B/A/B/D/E, C/B/A, C/A, A/E, E/B/A, C/D/B/A, E/A/E, A/B/D/E, C/B/A/B/C, C/B/A/B/E, C/B/A/B/D/E, C/D/B/A/B/E, C/D/B/A/B/D/E, C/B/A/B/C, C/B/A/B/E, C/B/A/B/D/E, C/D/B/A/B/E, C/D/B/A/B/D/E

"A" is a barrier layer, as discussed above.

"B" is a tie layer, as discussed above.

"C" is a heat seal layer (i.e., sealant layer), that is, a layer adapted to facilitate the heat-sealing of the film to itself or to another object, such as a substrate, as is known in the art.

"D" is a core or bulk layer.

"E" is an outside (i.e., abuse or print side) layer.

The C, D, and E layers may comprise one or more of any of the polyolefins, ionomers, polyamides, polyesters, polystyrenes, and polyurethanes described above. The amounts of any of these polymers may be at least about, or at most about, 50, 60, 70, 80, 90, and 95 weight % based either on the weight of the film or a layer of the film comprising the polymer.

Additives

One or more layers of the film may include one or more additives useful in packaging films, such as, antiblocking agents, slip agents, antifog agents, colorants, pigments, dyes, flavorants, antimicrobial agents, meat preservatives, antioxidants, fillers, radiation stabilizers, and antistatic agents. Such additives, and their effective amounts, are known in the art.

Modulus of the Film

The packaging film preferably exhibits a Young's modulus sufficient to withstand the expected handling and use conditions. Young's modulus may be measured in accordance with one or more of the following ASTM procedures: D882; D5026-95a; D4065-89, each of which is incorporated herein in its entirety by reference. The packaging film may have a Young's modulus -- measured either before and/or after the exposing step discussed below -- of at least about and/or at most about any of the following: 10,000; 15,000; 25,000; 40,000; 70,000; 80,000; 90,000; 100,000; 150,000; 200,000; 250,000; 300,000; and 350,000 pounds/square inch, measured at a temperature of 73°F. Useful ranges for Young's modulus for the film include from about 10,000 to about 300,000 psi, from about 15,000 to about 150,000 psi, and from about 15,000 to about 70,000 psi, measured at a temperature of 212°F.

Appearance Characteristics of the Film

The packaging film may have low haze characteristics. Haze is a measurement of the transmitted light scattered more than 2.5° from the axis of the incident light. Haze is measured against the outside layer of the film. As previously discussed, the "outside layer" is the outer layer of the film that will be adjacent the area outside of the package comprising the film. Haze is measured according to the method of ASTM D 1003, which is incorporated herein in its entirety by reference. All references to "haze" values in this application are by this standard. The haze of the film -- measured either before and/or after the exposing step discussed below -- may be no more than about any of the following values: 30%, 25%, 20%, 15%, 10%, 8%, 5%, and 3%.

The packaging film may have a gloss as measured against the outside layer -- measured either before and/or after the exposing step discussed below -- of at least about any of

the following values: 40%, 50%, 60%, 63%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, and 95%. These percentages represent the ratio of light reflected from the sample to the original amount of light striking the sample at the designated angle. All references to "gloss" values in this application are in accordance with ASTM D 2457 (60° angle), which is incorporated herein in its entirety by reference.

The packaging film may be transparent (at least in the non-printed regions) so that a packaged article may be visible through the film. "Transparent" means that the film transmits incident light with negligible scattering and little absorption, enabling objects (e.g., the packaged article or print) to be seen clearly through the film under typical viewing conditions (i.e., the expected use conditions of the material). The average transparency (i.e., clarity) of the film -- measured either before and/or after the exposing step discussed below -- may be at least about any of the following values: 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, and 90%, as measured in accordance with ASTM D1746.

The measurement of optical properties of plastic films, including the measurement of total transmission, haze, clarity, and gloss, is discussed in detail in Pike, LeRoy, "Optical Properties of Packaging Materials," *Journal of Plastic Film & Sheeting*, vol. 9, no. 3, pp. 173-80 (July 1993), of which pages 173-80 is incorporated herein by reference.

Film Orientation

The packaging film may be non-oriented. Alternatively, the film may be oriented in either the machine (i.e., longitudinal), the transverse direction, or in both directions (i.e., biaxially oriented), for example, to enhance the strength, optics, and durability of the film. The film may be oriented in at least one direction by any of the following ratios: at least 2.5:1, from about 2.7:1 to about 10:1, at least 2.8:1, at least 2.9:1, at least 3.0:1, at least 3.1:1, at least 3.2:1, at least 3.3:1, at least 3.4:1, at least 3.5:1, at least 3.6:1, and at least 3.7:1.

The packaging film may be non-heat shrinkable -- for example, having a free shrink at 185°F (85°C) in each of the machine (longitudinal) and transverse directions of less than about any of the following: 3%, 1%, and 0.5%. Alternatively, the packaging film may be heat shrinkable, for example having a free shrink at 185°F (85°C) in either of the machine or transverse directions of at least about any of the following: 5%, 10%, 15%, 40%, 50%, 55%, 60%, and 65%.

The free shrink at 185°F (85°C) in either of the machine or transverse directions may also range from about any of the following: 40 to 150%, 50 to 140%, and 60 to 130%. The film may have unequal free shrink in both directions, that is differing free shrink in the machine and transverse directions. The film may not have a heat shrink characteristic in both directions. The free shrink of the film is determined by measuring the percent dimensional change in a 10 cm x 10 cm film specimen when subjected to selected heat (i.e., at a certain temperature exposure) according to ASTM D 2732, which is incorporated herein in its entirety by reference.

As is known in the art, a heat-shrinkable film shrinks upon the application of heat while the film is in an unrestrained state. If the film is restrained from shrinking -- for example by a packaged product around which the film shrinks -- then the tension of the heat-shrinkable film increases upon the application of heat. Accordingly, a heat-shrinkable film that has been exposed to heat so that at least a portion of the film is either reduced in size (unrestrained) or under increased tension (restrained) is considered a heat-shrunk (i.e., heat-contracted) film.

The packaging film may exhibit a shrink tension in at least one direction of any of the following: at least 100 psi, 175 psi, from about 175 to about 500 psi, from about 200 to about 500 psi, from about 225 to about 500 psi, from about 250 to about 500 psi, from about 275 to about 500 psi, from about 300 to about 500 psi, and from about 325 to about 500 psi. Shrink tension is measured at 185°F (85°C) in accordance with ASTM D 2838, which is incorporated herein in its entirety by reference. The shrink tension of the film should be low enough for a given end use and film construction so as not to induce an undesired or premature seal failure or delamination.

The packaging film may be annealed or heat-set to reduce the free shrink either slightly, substantially, or completely; or the film may not be heat set or annealed once stretched in order that the film will have a high level of heat shrinkability.

Manufacturing the Film

The packaging film may be manufactured by thermoplastic film-forming processes known in the art. The film may be prepared by extrusion or coextrusion utilizing, for example, a tubular trapped bubble film process or a flat film (i.e., cast film or slit die) process. The packaging film may also be prepared by applying one or more layers by extrusion coating,

adhesive lamination, extrusion lamination, solvent-borne coating, or by latex coating (e.g., spread out and dried on a substrate). A combination of these processes may also be employed. These processes are known to those of skill in the art.

In forming the resin mixture for the one or more film layers that comprise the SWNT material, the SWNT material may be mixed with polymer before the resin mixture is heated or melted for processing to form the film. This may help to disperse the SWNT in the polymer. Once mixed, the blend can be extruded and processed as discussed above.

Optional Energy Treatment

One or more of the thermoplastic layers of the film -- or at least a portion of the entire film -- may be cross-linked, for example, to improve the strength of the film. Cross-linking may be achieved by using chemical additives or by subjecting one or more film layers to one or more energetic radiation treatments -- such as ultraviolet, X-ray, gamma ray, beta ray, and high energy electron beam treatment -- to induce cross-linking between molecules of the irradiated material. Useful radiation dosages include at least about any of the following: 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, and 50 kGy (kiloGray). Useful radiation dosages include less than about any of the following: 150, 130, 120, 110, 100, 90, 80, and 70 kGy. The dosage of the radiation utilized for crosslinking may be achieved by a sufficiently low intensity or over a sufficiently long duration such that the SWNT material is not significantly structurally disrupted (and the OTR of the film is not substantially affected).

It may be desirable to avoid irradiating a film layer comprising PVdC or a film layer comprising SWNT. To that end, substrate layers may be extruded and irradiated, and the PVdC-containing layer and/or the SWNT-containing layer (and subsequent layers) may then be applied to the irradiated substrate, for example, by an extrusion coating process.

All or a portion of one or two surfaces the film may be corona and/or plasma treated to change the surface energy of the film, for example, to increase the ability of print or a food product to adhere to the film. One type of oxidative surface treatment involves bringing the sealant film into the proximity of an O₂- or N₂-containing gas (e.g., ambient air) which has been ionized. Exemplary techniques are described in, for example, U.S. Patent Nos. 4,120,716 (Bonet) and 4,879,430 (Hoffman), which are incorporated herein in their entirety by reference.

The packaging film may be treated to have a surface energy of at least about 0.034 J/m^2 , preferably at least about 0.036 J/m^2 , more preferably at least about 0.038 J/m^2 , and most preferably at least about 0.040 J/m^2 .

Increasing the Gas Transmission Rate of the Packaging Film

The gas transmission rate of the packaging film comprising SWNT material may be increased by exposing the packaging film to an effective amount of radiation energy.

The effective amount of radiation energy may comprise, consist of, or consist essentially of one or more of any of the following: 1) non-ionizing radiation, such as visible light, infrared light, ultraviolet light (e.g., UVA, UVB, and/or UVC), microwave, and radiowave, and 2) ionizing radiation, such as electron beam irradiation, x-ray irradiation, gamma-ray irradiation, beta-ray irradiation, and terahertz radiation. The effective amount of radiation energy may comprise at least about any of the following amounts – 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, and 95% – of any one, or any combination of one or more, of the types of radiation energy previously listed. For example, the effective amount of radiation energy may comprise at least about 50% non-ionizing energy; the effective amount of non-ionizing radiation energy may comprise at least about 50% visible light energy; or the effective amount of ionizing radiation may comprise at least about 60% electron beam radiation energy.

The radiation energy amount (e.g., the surface dosage for non-ionizing radiation or the absorbed dosage for ionizing radiation) of the exposing step may be delivered within a duration of at most about any of the following: 30, 25, 20, 15, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0.5, 0.1, 0.05, 0.01, 0.005, and 0.001 seconds; and 500, 150, 130, 110, 100, 90, 80, 70, 60, and 50 microseconds. The radiation energy amount (e.g., the surface dosage or the absorbed dosage) of the exposing step may be delivered within a duration of at least about any of the following: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 150, and 500 microseconds; and 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, and 25 seconds. The delivery of the radiation amount may be substantially continuous during the duration time period, or may occur in a discontinuous manner over the duration time period, for example by any of at least one, at least two, at least three, and at least four pulses of radiation, such as a series of pulses of radiation.

If multiple pulses of radiation are used, then it may be beneficial for the intervals between the pulses of radiation energy to be short enough so that the multiple pulses may have cumulative effect. An individual pulse of radiation may have a duration of at least about any of the following values: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 200, 300, 400, and 500 microseconds. An individual pulse of radiation may have a duration of at most about any of the following values: 900, 700, 500, 300, 150, 130, 110, 100, 90, 80, 70, 60, and 50 microseconds.

The duration discussed above may also be considered a residence time for a portion of the packaging film that is in the exposure zone of a radiation delivery device, for example, where the packaging film is in the form of a continuous web that travels beneath a radiation delivery device, which may be continuously irradiating that portion of the web that travels through the radiation exposure zone.

For non-ionizing radiation, the effective amount of radiation energy to increase the gas transmission rate of the film may be considered a function of the radiation intensity (i.e., the rate of radiation energy flow per unit area) and the duration of the radiation exposure, to achieve an effective surface dose (i.e., the radiation energy per unit area at the surface of the packaging film). The relationship between these factors may be illustrated by the following equation: (intensity) x (duration) = surface dose.

The radiation energy exposure step may comprise a non-ionizing radiation intensity (measured at the surface of the packaging film) of at least about any of the following: 10, 30, 50, 80, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500, 800, 1,000, 1,200, 1,500, and 1,800 mW/cm²; and at most about any of the following: 2,000, 1,800, 1,500, 1,200, 1,000, 800, 500, 450, 400, 350, 300, 250, 200, 150, and 100 mW/cm². Any of these intensities may occur during one or more pulses of radiation, if the radiation energy is delivered in a discontinuous manner.

Effective amounts of non-ionizing radiation energy (measured at the surface of the packaging film) of the exposing step delivered during any of the durations discussed above may include at least about any of the following surface doses: 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 20, 50, 100, 500, 1,000, 5,000, 10,000, and 20,000 mJ/cm² (i.e., milli-Joules/cm²); and may include at most about any of the following surface doses: 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 20, 50, 100, 500, 1,000, 5,000, 10,000, 20,000, 50,000, and 60,000 mJ/cm².

The effective amount of radiation energy may be substantially devoid of microwave energy in the 2.54 nm wavelength range in order to avoid exciting (heating) water or water-bearing product (e.g., food) that may be enclosed in a package comprising the film.

With respect to non-ionizing radiation, the radiation intensity may be measured at the surface of the packaging film utilizing the types of detectors, filters, and radiometers that are correctly calibrated and appropriate for the wavelength ranges of the radiation being measured, as is known to those of skill in the art. See, for example, A. Ryer, "Light Measurement Handbook" (1998, International Light, Inc., Newburyport, MA), which is incorporated herein in its entirety by reference. For example, a silicon detector type may be useful for measuring the radiation intensity for radiation wavelengths of from about 250 to about 1050 nm, in conjunction with a radiometer such as the IL 1700 (International Light Inc.).

As is also known to those of skill in the art, if a broad range of non-ionizing radiation wavelengths contribute to the radiation being measured, then one or more filters may be used to reduce or eliminate the radiation wavelengths for which a particular detector type is not appropriate or optimum, and the previously filtered radiation wavelength ranges may be subsequently measured with an appropriate detector while filtering the previously measured radiation wavelengths. The total radiation intensity may be calculated by summing the radiation intensities of the separate measurements of different wavelength ranges.

With respect to ionizing radiation, the effective amount of radiation energy to increase the gas transmission rate of the film may be characterized as an absorbed dose, which is the amount of energy deposited by ionizing radiation in the packaging film. A common unit of absorbed dose is the kiloGray (kGy), where 1kGy = 1 kJ of energy *absorbed* per kilogram of matter; in this case either per kg of the packaging film comprising SWNT material or per kg of a film layer comprising SWNT material, whichever is specified.

Effective amounts of ionizing radiation energy of the exposing step delivered either to the packaging film comprising SWNT material or to the film layer comprising SWNT material, during any of the durations discussed above, may include at least about any of the following absorbed doses: 0.1, 0.5, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 50, 100, and 200 kGy; and may include at most about any of the following absorbed doses: 0.5, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 50, 100,

200, and 300 kGy. Any of these absorbed dosages may occur during one or more pulses of radiation, if the radiation energy is delivered in a discontinuous manner.

With respect to ionizing radiation, the radiation absorbed dose may be measured utilizing one or more dosimeters and dosimetry techniques that are appropriate for measuring the types and amounts of ionizing radiation energy absorbed by the packaging material incorporating SWNT material or absorbed by the film layer comprising SWNT material, as may be specified. Such dosimeters, dosimetry techniques, and the appropriate calibration methods are known to those of skill in the art. See, for example, ASTM E1261-00 "Standard Guide for Selection and Calibration of Dosimetry Systems for Radiation Processing," which is incorporated herein in its entirety by reference, together with the ASTM standards and reports referenced therein, each of which is incorporated herein in its entirety by reference. See also, as appropriate, the following standard guides and practices from ASTM: E666, E668, E1026, E1204, E1205, E1275, E1276, E1310, E1400, E1401, E1431, E1538, E1539, E1540, E1607, E1608, E1631, E1649, E1650, E1702, E1707, E1818, and E1956, each of which is incorporated herein in its entirety by reference. Additional references include W.L. McLaughlin, "The Measurement of Absorbed Dose and Dose Gradients," *Radiat. Phys. Chem.* Vol. 15, pp. 9-38 (1980) and W.L. McLaughlin et al, "Dosimetry Systems for Radiation Processing," *Radiat. Phys. Chem.* Vol. 46, No.4-6, pp. 1163-74 (1995). As is also known to those of skill in the art, the National Institute of Standards and Technology (NIST) Agency of the U.S. Commerce Department's Technology Administration, 100 Bureau Drive, Stop 8460, Gaithersburg, MD 20899-8460, provides useful calibration services for ionizing radiation dosimetry.

The effective amount of radiation energy of the exposing step may be sufficient to structurally disrupt at least a portion of the SWNT material in the exposed packaging film. The term "structurally disrupt" means structurally or chemically deconstruct or reconstruct (e.g., transform) into another structure or other structures, as for example, by ignition, liberation of adsorbed gas or liquid, burning, thermal energy exposure, temperature increase, or rapid rate of energy conversion. See, for example, P.M. Ajayan et al, "Nanotubes in a Flash - Ignition and Reconstruction," *Science*, vol. 296, p. 705 (April 26, 2002), which is incorporated in its entirety by reference. The radiation exposure step may structurally disrupt at least about any of the following

amounts of SWNT material present in the packaging film: 50, 60, 70, 80, 90, 95, 99, and 100 weight %.

The effective amount of radiation energy of the exposing step may be sufficient to result in the perforation (e.g., with a plurality of apertures) of the packaging film or of one or more layers of the packaging film. It is believed that the radiation energy may cause a rapid heating of the SWNT material, which transfers heat to at least a portion of the packaging film polymer in the vicinity of the SWNT material. Such heat may be generated with sufficient quantity and speed that at least a portion of such polymer may be structurally disrupted, resulting in deconstructed structures that may tend to be liberated from the film or film layer, resulting in the film or one or more film layers being perforated.

After the radiation energy exposing step, the packaging film or any of the particular layers of the packaging film may be perforated or may be unperforated. The exposed packaging film may have any of the gas transmission rates discussed in this application either while the film or one or more layers of the film are perforated or while the film or one or more film layers are unperforated.

Useful equipment, machines, and methods for providing the various types of radiation energy discussed above are known to those of skill in the art, and are therefore not discussed in detail here. For example, the radiation energy may be provided by a photoflash, a flashlamp (e.g., pulsed, gas-filled flashlamps), and spark-gap discharge apparatus. The radiation energy may also be provided by a pulsed lamp system such as those available from Xenon Corp. (Woburn, MA) (e.g., model RC-740, dual lamp and model RC-747 pulsating xenon light) and Maxwell Laboratories, Inc. (e.g., Flashblast Model FB-100 pulsed light system), and those described in U.S. Patents 5,034,235 and 6,449,923.

Oxygen Transmission

The packaging film may have an "initial" oxygen transmission rate, that is, the oxygen transmission rate before the radiation energy exposure step, of at most about any of the following values: 1,000, 500, 400, 300, 200, 150, 100, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, and 5 cubic centimeters (at standard temperature and pressure) per square meter per day per 1 atmosphere of oxygen pressure differential measured at 0% relative humidity and 23°C. All

references to oxygen transmission rate in this application are measured at these conditions according to ASTM D-3985. (A reference to the gas transmission attributes of a film that is a component of a laminate refers to the gas transmission attributes of the film itself, which can be measured by separating the film from the laminate – for example, by using an appropriate solvent to dissolve the adhesive that bonds films together to form a laminate.)

The packaging film may have an oxygen transmission rate after the radiation energy exposure step that is higher than the oxygen transmission rate of the packaging film immediately before the radiation exposure step by at least about any of the following values: 100; 500; 1,000; 3,000; 5,000; 8,000; 10,000; 15,000; 20,000; 25,000; 30,000; 35,000; 40,000; 50,000; 100,000; 200,000; 400,000; 800,000; and 1,000,000 cubic centimeters (at standard temperature and pressure) per square meter per day per 1 atmosphere of oxygen pressure differential measured at 0% relative humidity and 23°C. The packaging film may have an oxygen transmission rate after the radiation exposure step that is higher than the oxygen transmission rate of the packaging film immediately before the radiation exposure step by at most about any of the following values: 3,000; 5,000; 8,000; 10,000; 15,000; 20,000; 25,000; 30,000; 35,000; 40,000; 50,000; 60,000; 70,000; 90,000; 110,000; 200,000; and 400,000 cubic centimeters (at standard temperature and pressure) per square meter per day per 1 atmosphere of oxygen pressure differential measured at 0% relative humidity and 23°C.

The packaging film after the radiation energy exposure step may have an oxygen transmission rate of at least about any of the following values: 100; 500; 1,000; 3,000; 5,000; 8,000; 10,000; 15,000; 20,000; 25,000; 30,000; 35,000; 40,000; 50,000; 100,000; 200,000; 400,000; 800,000; and 1,000,000 cubic centimeters (at standard temperature and pressure) per square meter per day per 1 atmosphere of oxygen pressure differential measured at 0% relative humidity and 23°C. The packaging film after the radiation energy exposure step may have an oxygen transmission rate of at most about any of the following values: 3,000; 5,000; 8,000; 10,000; 15,000; 20,000; 25,000; 30,000; 35,000; 40,000; 50,000; 60,000; 70,000; 90,000; 110,000; 200,000; and 400,000 cubic centimeters (at standard temperature and pressure) per square meter per day per 1 atmosphere of oxygen pressure differential measured at 0% relative humidity and 23°C.

Carbon Dioxide Transmission

The packaging film may have an "initial" carbon dioxide transmission rate, that is, the carbon dioxide transmission rate before the radiation energy exposure step, of at most about any of the following values: 4,000, 2,000, 1,000, 500, 400, 300, 200, 150, 100, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, and 5 cubic centimeters (at standard temperature and pressure) per square meter per day per 1 atmosphere of carbon dioxide pressure differential measured at 0% relative humidity and 23°C. All references to carbon dioxide transmission rate in this application are measured at these conditions using methodology analogous to ASTM D-3985, adapted for carbon dioxide rather than oxygen.

The packaging film may have a carbon dioxide transmission rate after the radiation energy exposure step that is higher than the carbon dioxide transmission rate of the packaging film immediately before the radiation exposure step by at least about any of the following values: 100; 500; 1,000; 3,000; 5,000; 8,000; 10,000; 15,000; 20,000; 25,000; 30,000; 35,000; 40,000; 50,000; 100,000; 200,000; 400,000; 800,000; and 1,000,000 cubic centimeters (at standard temperature and pressure) per square meter per day per 1 atmosphere of carbon dioxide pressure differential measured at 0% relative humidity and 23°C. The packaging film may have a carbon dioxide transmission rate after the radiation exposure step that is higher than the carbon dioxide transmission rate of the packaging film immediately before the radiation exposure step by at most about any of the following values: 3,000; 5,000; 8,000; 10,000; 15,000; 20,000; 25,000; 30,000; 35,000; 40,000; 50,000; 60,000; 70,000; 90,000; 110,000; 200,000; and 400,000 cubic centimeters (at standard temperature and pressure) per square meter per day per 1 atmosphere of carbon dioxide pressure differential measured at 0% relative humidity and 23°C.

The packaging film after the radiation energy exposure step may have a carbon dioxide transmission rate of at least about any of the following values: 100; 500; 1,000; 3,000; 5,000; 8,000; 10,000; 15,000; 20,000; 25,000; 30,000; 35,000; 40,000; 50,000; 100,000; 200,000; 400,000; 800,000; and 1,000,000 cubic centimeters (at standard temperature and pressure) per square meter per day per 1 atmosphere of carbon dioxide pressure differential measured at 0% relative humidity and 23°C. The packaging film after the radiation energy exposure step may have a carbon dioxide transmission rate of at most about any of the following values: 3,000; 5,000; 8,000; 10,000; 15,000; 20,000; 25,000; 30,000; 35,000; 40,000; 50,000;

60,000; 70,000; 90,000; 110,000; 200,000; and 400,000 cubic centimeters (at standard temperature and pressure) per square meter per day per 1 atmosphere of carbon dioxide pressure differential measured at 0% relative humidity and 23°C.

Water Vapor Transmission

The packaging film may have an "initial" water vapor transmission rate, that is, the water vapor transmission rate before the radiation energy exposure step, of at most about any of the following values: 150, 100, 80, 60, 50, 40, 20, 15, 10, 5, 1, and 0.5 grams/100 in².24hours (100% humidity, 23°C) measured according to ASTM F 1249-01 (for values at 20 grams or lower) and ASTM E 96 (for values above 20 grams). All references to water vapor transmission rate in this application are measured at these conditions.

The packaging film may have a water vapor transmission rate after the radiation energy exposure step that is higher than the water vapor transmission rate of the packaging film immediately before the radiation exposure step by at least about any of the following values: 500, 400, 300, 250, 200, 150, 100, 80, 60, 50, 40, 20, 15, 10, and 5 grams/100 in².24hours (100% humidity, 23°C). The packaging film may have a water vapor transmission rate after the radiation exposure step that is higher than the water vapor transmission rate of the packaging film immediately before the radiation exposure step by at most about any of the following values: 1,000, 750, 500, 400, 300, 250, 200, 150, 100, 80, 60, 50, 40, 20, 15, and 10 grams/100 in².24hours (100% humidity, 73°F).

The packaging film after the radiation energy exposure step may have a water vapor transmission rate of at least about any of the following values: 500, 400, 300, 250, 200, 150, 100, 80, 60, 50, 40, 20, 15, 10, and 5 grams/100 in².24hours (100% humidity, 23°C). The packaging film after the radiation energy exposure step may have a water vapor transmission rate of at most about any of the following values: 1,000, 750, 500, 400, 300, 250, 200, 150, 100, 80, 60, 50, 40, 20, 15, and 10. The packaging film after the radiation energy exposure step may have any of the above water vapor transmission rates while also not allowing the transmission of liquid water through the film.

Use of the Packaging Film

The packaging film may be used in or as part of packaging where it is useful for the enclosed interior space of the package to maintain a modified atmosphere for a desired initial time period, then to allow the enclosed interior space of the package to change (e.g., rapidly change) to an atmosphere approaching ambient air after the initial time period.

For example, the modified atmosphere of the interior space of the package may have a high oxygen, carbon dioxide, or nitrogen content relative to ambient air (e.g., at least about any of the following: 70, 80, 90, 95 volume % oxygen, carbon dioxide, or nitrogen) or a low oxygen content relative to ambient air (e.g., less than about any of 10, 5, 1, 0.5, and 0.05 volume % oxygen). After the desired initial time period, the packaging film of the package may be exposed to the effective amount of radiation energy discussed above to effect an increase in gas permeability of the packaging film. This may result in an increase in the exchange rate of transfer of gas from the interior space of the package (e.g., the modified atmosphere) through the exposed packaging film to the ambient atmosphere – and the transfer rate from the ambient atmosphere to the interior of the package, such that atmosphere of the interior space of the package may approach the gas concentrations of ambient air.

For example, red meat may be packaged within a low-oxygen modified atmosphere in the interior of a package incorporating the packaging film to extend the shelf life of the packaged fresh red meat. The fresh “red” meat packaged in the low-oxygen atmosphere may actually have a purple color. At a desired point (e.g., after the package arrives at a supermarket or other retail outlet), the packaging film of the package may be exposed to the effective amount of radiation energy to increase the permeability of the packaging film. Oxygen from ambient air may transfer to the interior space of the package and cause the meat to “bloom” to a desired red color.

The packaging film may be incorporated into, formed into, or used as part of any of the following: bag, bottle, casing, container, laminate, lid, liner, pouch, receptacle, tray, tubes, formed or non-formed web, and wrap. For example, the packaging film may be used as a liner of a tray or as a lid sealed to a tray. A package comprising the packaging film may be used, for example, to package a liquid product, a solid product, and/or a food product (e.g., ground or processed meat products and fresh red meat products such as poultry, pork, beef, sausage, lamb,

goat, horse, and fish.). Useful package configurations include end-seal bag, side-seal bag, L-seal bag, pouch, and seamed casing (e.g., back-seamed tubes by forming an overlap or fin-type seal).

The following examples are presented for the purpose of further illustrating and explaining the present invention and are not to be taken as limiting in any regard. Unless otherwise indicated, all parts and percentages are by weight.

Examples

SWNT material was manufactured by the arc discharge method and subsequently purified. The purified SWNT material was functionalized by esterification of the nanotube-bound carboxylic acids. To do so, *N,N'*-dicyclohexyl carbodiimide (DCC, 400 mg, 1.2 mmol), 4-dimethylamino pyridine (DMAP, 66 mg, 0.3 mmol) and 1-hydroxybenzotriazole (HOBt, 130 mg, 0.6 mmol) were dissolved in dimethyl sulfoxide (DMSO, 15 mL). The purified SWNT material (166 mg) was added to the solution, followed by sonication for 1 hour. Then, a solution of polyvinyl alcohol (PVOH) in DMSO (166 mg/mL, 10 mL) was added, and the mixture was sonicated for another 24 hours. The dark suspension thus obtained was centrifuged at 7,200 rpm. The supernatant was a dark colored solution of the functionalized SWNT material. Upon the removal of solvent, the black solid sample was first washed thoroughly with acetone. The resulting purified functionalized SWNT material was subsequently solubilized in water.

Polyvinyl alcohol (PVOH) from Dupont under the ELVANOL 50-42 mark (partially hydrolyzed 87%-89%) was dissolved into the functionalized SWNT material/water solution to form a PVOH-SWNT solution having a total solids content of 6 weight % and a weight ratio of PVOH to SWNT material of 100:1.

Example 1

The PVOH-SWNT solution described above was cast onto a 2 mil film of propylene-ethylene copolymer (Escorene PP-9302 from ExxonMobil) that had been corona treated to increase wettability. Casting was conducted with a #32 Meyer rod. Multiple passes were made with a drying step between passes. Drying was conducted in a forced air oven held at 60°C for 45 minutes. The final PVOH-SWNT coating thickness was 0.3 mils. The PVOH-SWNT coating was optically transparent. The total film thickness of the resulting Example 1

film was about 2.3 mils.

Example 2

The PVOH-SWNT solution described above was cast onto a 1 mil polylactic acid (PLA) film from Cargill-Dow to form a PLA film having a 0.3 mil thick PVOH-SWNT coating, using method similar to that used to form Example 1. The PVOH-SWNT coating was optically transparent. The total film thickness of the resulting Example 2 film was about 1.3 mils.

Comparison 1

Comparison 1 was a 2 mil film of propylene-ethylene copolymer (Escorene PP-9302 from ExxonMobil) that was the same as the propylene-ethylene copolymer film used in making Example 1.

Comparison 2

PVOH from Dupont under the ELVANOL 50-42 mark (partially hydrolyzed 87%-89%) was dissolved in water to form a solution containing 6 weight % solids. To form the Comparison 2 film, the solution was cast repeatedly onto a corona-treated, 2 mil film of propylene-ethylene copolymer (Escorene PP-9302 from ExxonMobil) to form a film having a 2.3 mil total thickness and a 0.3 mil PVOH-coating.

Comparison 3

A 1 mil PLA film of the type used in Example 2 was coated with a 0.3 mil PVOH coating using a method similar to that used to form Comparison 2 to form a film having a total thickness of about 1.3 mils.

The Example 1 and Comparison 2 films were subjected to a duration of pulsed broadband radiation (wavelengths of 200 nm to 1,000 nm) from a xenon lamp (RC-747 Pulsating xenon light, 4.2-inch spiral lamp from Xenon Corporation, Woburn, MA), 10 pulses/second, at a distance of 38 mm from the film. The Example 2 and Comparison 3 films were exposed to duration of radiation energy exposure of broadband radiation using the same conditions, but at a

distance of 38mm or 50mm as shown in Table 2. Information from Xenon Corp. shows that the lamp has an intensity of 177 mW/cm² measured at the center 1.1 inches (27.94 mm) from the face of the lamp housing window, using the average of three readings each lasting 3.0 seconds. The equipment used for these readings was International Light IL1700 Meter / SED033, "B" filter, QNDS-2, with diffuser.

Subsequent to irradiation, the oxygen transmission rate (OTR) of the Example 1-2 and Comparison 2-3 films were measured according to ASTM D-3985 on an Illinois Instruments 8500 Oxygen Permeability analyzer and reported as cubic centimeters (at standard temperature and pressure) per square meter per day per 1 atmosphere of oxygen pressure differential measured at 0% relative humidity and 23°C. (The test sample size was about 5.5 inches by about 5.5 inches square to result in an about 4.25 inch diameter circle of actual test area for the film.) Also, the oxygen transmission rate of the non-irradiated Comparison 1 film was also evaluated under these conditions. The results are presented in Tables 1 and 2.

Table 1

Film	Description	Duration of UV-pulse exposure (seconds @ 38 mm)	OTR*
Comparison 1	PP	None	3900
Comparison 1	PP	None	3420
Comparison 2	PP w/ PVOH	None	59
Comparison 2	PP w/ PVOH	6	54
Example 1	PP w/ SWNT-PVOH	None	30
Example 1	PP w/ SWNT-PVOH	None	27
Example 1	PP w/ SWNT-PVOH	4	28
Example 1	PP w/ SWNT-PVOH	4	32
Example 1	PP w/ SWNT-PVOH	5	31
Example 1	PP w/ SWNT-PVOH	5	>100,000
Example 1	PP w/ SWNT-PVOH	5	>100,000
Example 1	PP w/ SWNT-PVOH	6	3940
Example 1	PP w/ SWNT-PVOH	6	3860

*cc (STP)/m².day at 1 atmosphere O₂ differential (0% RH, 23°C).

As shown in Table 1, the oxygen transmission rates of the Example 1 film exposed to six seconds of the pulsed broadband radiation (3940 and 3860 cc/m².day) were much higher than the oxygen transmission rates of the Example 1 films that were not exposed to the broadband radiation (30 and 27 cc/m².day) -- and are similar to the oxygen transmission rates of

the Comparison 1 films, which did not contain the PVOH barrier layer (3900 and 3420 cc/m²/day). This result indicates that the exposure of the Example 1 film to the radiation energy in essence effectively eliminated the oxygen barrier attributes provided to the Example 1 film by the barrier layer of PVOH.

Also as shown in Table 1, the oxygen transmission rates of the Example 1 film exposed to five seconds of the pulsed broadband radiation (>100,000 cc/m².day) were much higher than the oxygen transmission rates of the Example 1 films that were not exposed to the broadband radiation (30 and 27 cc/m².day) – and were also much higher than the oxygen transmission rates of the Comparison 1 films, which did not contain a PVOH barrier layer (3900 and 3420 cc/m²/day). The Example 1 film (5 second exposure) had a plurality of pinholes (i.e., apertures) extending through the thickness of the film, such that the film was effectively perforated to provide an extremely high oxygen transmission rate. This result is particularly surprising and unexpected in that it is believed that the structural disruption of the SWNT material and/or the localized heat generated by the SWNT material not only caused a significant increase in the oxygen transmission rate through the barrier layer of PVOH that incorporated the SWNT material, but also caused a significant increase in the oxygen transmission rate through the adjacent film layers that did not incorporate SWNT material by creating apertures through the thickness of the entire film that contained SWNT material in only one layer of the film.

Table 2.

Film	Description	Duration of UV-pulse exposure (seconds / distance)	OTR*
Comparison 3	PLA	None	1230
Example 2	PLA w/ SWNT-PVOH	None	28
Example 2	PLA w/ SWNT-PVOH	None	31
Example 2	PLA w/ SWNT-PVOH	2 sec / 50 mm	27
Example 2	PLA w/ SWNT-PVOH	2 sec / 38 mm	30
Example 2	PLA w/ SWNT-PVOH	3 sec / 38 mm	27
Example 2	PLA w/ SWNT-PVOH	4 sec / 38 mm	27
Example 2	PLA w/ SWNT-PVOH	5 sec / 50 mm	24
Example 2	PLA w/ SWNT-PVOH	5 sec / 38 mm	30
Example 2	PLA w/ SWNT-PVOH	5 sec / 38 mm	>100,000
Example 2	PLA w/ SWNT-PVOH	6 sec / 38 mm	>100,000

*cc (STP)/m².day at 1 atmosphere O₂ differential (0% RH, 23°C).

As shown in Table 2, the oxygen transmission rate of an Example 2 film exposed to five seconds of the pulsed broadband radiation ($>100,000$ cc/m².day) and an Example 2 film exposed to six seconds of the pulsed broadband radiation ($>100,000$ cc/m².day) were much higher than the oxygen transmission rates of the Example 2 films that were not exposed to the broadband radiation (28 and 31 cc/m².day) -- and were also much higher than the oxygen transmission rate of the Comparison 3 film, which does not contain a PVOH barrier layer (1230 cc/m²/day). These exposed Example 2 films having the $>100,000$ cc/m².day oxygen transmission rate had a plurality of pinholes (i.e., apertures) extending through the thickness of the film, such that the film was effectively perforated. This result is particularly surprising and unexpected for the reasons stated above in conjunction with Table 1.

Any numerical ranges recited herein include all values from the lower value to the upper value in increments of one unit provided that there is a separation of at least 2 units between any lower value and any higher value. As an example, if it is stated that the amount of a component or a value of a process variable (e.g., temperature, pressure, time) may range from any of 1 to 90, 20 to 80, or 30 to 70, or be any of at least 1, 20, or 30 and at most 90, 80, or 70, then it is intended that values such as 15 to 85, 22 to 68, 45 to 51, and 30 to 32, as well as at least 15, at least 22, and at most 32, are expressly enumerated in this specification. For values that are less than one, one unit is considered to be 0.0001, 0.001, 0.01 or 0.1 as appropriate. These are only examples of what is specifically intended and all possible combinations of numerical values between the lowest value and the highest value enumerated are to be considered to be expressly stated in this application in a similar manner.

The above descriptions are those of preferred embodiments of the invention. Various alterations and changes can be made without departing from the spirit and broader aspects of the invention as defined in the claims, which are to be interpreted in accordance with the principles of patent law, including the doctrine of equivalents. Except in the claims and the specific examples, or where otherwise expressly indicated, all numerical quantities in this description indicating amounts of material, reaction conditions, use conditions, molecular weights, and/or number of carbon atoms, and the like, are to be understood as modified by the word "about" in describing the broadest scope of the invention. Any reference to an item in the disclosure or to an element in the claim in the singular using the articles "a," "an," "the," or

"said" is not to be construed as limiting the item or element to the singular unless expressly so stated. All references to ASTM tests are to the most recent, currently approved, and published version of the ASTM test identified, as of the priority filing date of this application. Each such published ASTM test method is incorporated herein in its entirety by this reference.

B r i e f D e s c r i p t i o n o f D r a w i n g s

Figure 1 is a representational cross-section of a packaging film of one embodiment of the invention.

Figure 2 is a representational cross-section of a packaging film of another embodiment of the invention.

Claims

1. A method of increasing the gas transmission rate of a packaging film comprising the steps of:

providing a packaging film comprising at least about 0.001 weight % of single-walled carbon nanotube material based on the weight of the film; and

exposing the packaging film to an amount of radiation energy effective to increase the oxygen transmission rate of the packaging film by at least about 100 cubic centimeters (at standard temperature and pressure) per square meter per day per 1 atmosphere of oxygen pressure differential measured at 0% relative humidity and 23°C.

2. The method of claim 1 wherein the radiation energy amount comprises a surface dose of non-ionizing radiation of at least about 0.01 mJ/cm² that is delivered within a duration of at most about 30 seconds.

3. The method of claim 1 wherein the radiation energy amount comprises a surface dose of non-ionizing radiation of at least about 1 mJ/cm² that is delivered within a duration of at most about 10 seconds.

4. The method of claim 1 wherein the radiation exposure step comprises a radiation intensity of non-ionizing radiation at the surface of the packaging film of at least about 10 mW/cm².

5. The method of claim 1 wherein the radiation exposure step comprises a radiation intensity of non-ionizing radiation at the surface of the packaging film of at least about 50 mW/cm².

6. The method of claim 1 wherein the radiation exposure step comprises a radiation intensity of non-ionizing radiation at the surface of the packaging film of at least about 100 mW/cm².

7. The method of claim 1 wherein the radiation exposure step comprises a radiation intensity of non-ionizing radiation at the surface of the packaging film of at least about 500 mW/cm².

8. The method of claim 1 wherein the radiation energy amount comprises an absorbed dose of ionizing radiation absorbed by the packaging film of at least about 0.1 kGy that is delivered within a duration of at most about 30 seconds.

9. The method of claim 1 wherein the radiation energy amount comprises an absorbed dose of ionizing radiation absorbed by the packaging film of at least about 10 kGy that is delivered within a duration of at most about 5 seconds.

10. The method of claim 1 wherein:
the packaging film of the providing step comprises at least one layer comprising at least about 50 % of the single-walled carbon nanotube material by weight of the total amount of single-walled carbon nanotube material in the packaging film; and
the radiation energy amount comprises an absorbed dose of ionizing radiation absorbed by the at least one layer of at least about 0.1 kGy that is delivered within a duration of at most about 30 seconds.

11. The method of claim 1 wherein:
the packaging film of the providing step comprises at least one layer comprising at least about 50 % of the single-walled carbon nanotube material by weight of the total amount of single-walled carbon nanotube material in the packaging film; and

the radiation energy amount comprises an absorbed dose of ionizing radiation absorbed by the at least one layer of at least about 10 kGy that is delivered within a duration of at most about 5 seconds.

12. The method of claim 1 wherein the packaging film of the providing step has an oxygen transmission rate of at most about 100 cubic centimeters (at standard temperature and pressure) per square meter per day per 1 atmosphere of oxygen pressure differential measured at 0% relative humidity and 23°C.
13. The method of claim 1 wherein the packaging film of the providing step has an oxygen transmission rate of at most about 50 cubic centimeters (at standard temperature and pressure) per square meter per day per 1 atmosphere of oxygen pressure differential measured at 0% relative humidity and 23°C.
14. The method of claim 1 wherein the packaging film of the providing step has an oxygen transmission rate of at most about 10 cubic centimeters (at standard temperature and pressure) per square meter per day per 1 atmosphere of oxygen pressure differential measured at 0% relative humidity and 23°C.
15. The method of claim 1 wherein the exposing step increases the oxygen transmission rate of the packaging film by at least about 1,000 cubic centimeters (at standard temperature and pressure) per square meter per day per 1 atmosphere of oxygen pressure differential measured at 0% relative humidity and 23°C.
16. The method of claim 1 wherein the exposing step increases the oxygen transmission rate of the packaging film by at least about 10,000 cubic centimeters (at standard temperature and pressure) per square meter per day per 1 atmosphere of oxygen pressure differential measured at 0% relative humidity and 23°C.
17. The method of claim 1 wherein:

the packaging film of the providing step has an oxygen transmission rate of at most about 100 cubic centimeters (at standard temperature and pressure) per square meter per day per 1 atmosphere of oxygen pressure differential measured at 0% relative humidity and 23°C; and

the packaging film after the exposing step has an oxygen transmission rate of at least about 1,000 cubic centimeters (at standard temperature and pressure) per square meter per day per 1 atmosphere of oxygen pressure differential measured at 0% relative humidity and 23°C.

18. The method of claim 1 wherein the packaging film of the providing step comprises:

100 weight parts oxygen barrier polymer selected from one or more of ethylene/vinyl alcohol copolymer, polyvinyl alcohol, vinylidene chloride polymer, polyalkylene carbonate, polyester, polyacrylonitrile, and polyamide; and

at least about 0.001 weight parts of the single-walled carbon nanotube material per 100 weight parts oxygen barrier polymer.

19. The method of claim 18 wherein the packaging film of the providing step comprises at least one layer comprising at least a portion of the oxygen barrier polymer and at least a portion of the single-walled carbon nanotube material.

20. The method of claim 18 wherein the packaging film of the providing step comprises at least one layer comprising at least about 50 % of the oxygen barrier polymer by weight of the total amount of oxygen barrier polymer in the packaging film and at least about 50 % of the single-walled carbon nanotube material by weight of the total amount of single-walled carbon nanotube material in the packaging film.

21. The method of claim 18 wherein the packaging film of the providing step comprises at least one layer comprising at least about 90 % of the oxygen barrier polymer by weight of the total amount of oxygen barrier polymer in the packaging film and at least about 90

% of the single-walled carbon nanotube material by weight of the total amount of single-walled carbon nanotube material in the packaging film.

22. The method of claim 18 wherein:
the oxygen barrier polymer comprises ethylene/vinyl alcohol copolymer; and
the packaging film of the providing step comprises at least about 0.1 weight parts of the single-walled carbon nanotube material per 100 weight parts oxygen barrier polymer.
23. The method of claim 18 wherein:
the oxygen barrier polymer comprises vinylidene chloride polymer; and
the packaging film of the providing step comprises at least about 0.1 weight parts of the single-walled carbon nanotube material per 100 weight parts oxygen barrier polymer.
24. The method of claim 18 wherein:
the oxygen barrier polymer comprises polyamide; and
the packaging film of the providing step comprises at least about 0.1 weight parts of the single-walled carbon nanotube material per 100 weight parts oxygen barrier polymer.
25. The method of claim 18 wherein the packaging film of the providing step comprises:
100 weight parts oxygen barrier polymer selected from one or more of polyvinyl alcohol, polyalkylene carbonate, polyester, and polyacrylonitrile; and
at least about 0.1 weight parts of the single-walled carbon nanotube material per 100 weight parts oxygen barrier polymer.
26. The method of claim 1 wherein the step of exposing to the effective amount of radiation energy occurs within at most about 30 seconds.
27. The method of claim 1 wherein the step of exposing to the effective amount of radiation energy occurs within at most about 10 seconds.

28. The method of claim 1 wherein the step of exposing to the effective amount of radiation energy occurs within at most about 1 second.

29. The method of claim 1 wherein the step of exposing to the effective amount of radiation energy occurs within at most about 0.01 seconds.

30. The method of claim 1 wherein the radiation exposure step comprises exposing to an effective amount of non-ionizing radiation comprising at least about 50% visible light energy.

31. The method of claim 1 wherein the radiation exposure step comprises exposing to an effective amount of non-ionizing radiation comprising at least about 50% infrared light energy.

32. The method of claim 1 wherein the radiation exposure step comprises exposing to an effective amount of non-ionizing radiation comprising at least about 50% ultraviolet light energy.

33. The method of claim 1 wherein the radiation exposure step comprises exposing to an effective amount of ionizing radiation comprising at least about 50% electron beam energy.

34. The method of claim 1 wherein the radiation exposure step comprises exposing to an effective amount of ionizing radiation comprising at least about 50% x-ray energy.

35. The method of claim 1 wherein the effective amount of radiation energy of the exposing step is delivered discontinuously by at least two pulses.

36. The method of claim 1 wherein the packaging film of the providing step comprises at least one layer comprising at least about 0.5 weight % single-walled carbon nanotube material by weight of the layer.

37. The method of claim 1 wherein the packaging film of the providing step comprises at least one layer comprising at least about 1 weight % single-walled carbon nanotube material by weight of the layer.

38. The method of claim 1 wherein the packaging film of the providing step comprises at least one layer comprising at least about 5 weight % of single-walled carbon nanotube material by weight of the layer.

39. The method of claim 1 wherein the exposing step structurally disrupts at least a portion of the single-walled carbon nanotube material present in the packaging film of the providing step.

40. The method of claim 1 wherein the exposing step structurally disrupts at least about 50 weight % of the single-walled carbon nanotube material present in the packaging film of the providing step.

41. The method of claim 1 wherein:
the packaging film of the providing step is unperforated; and
the exposing of the packaging film to the effective amount of radiation energy causes the packaging film to be perforated with a plurality of apertures.

42. The method of claim 1 wherein:
the packaging film of the providing step comprises a first layer comprising:
at least about 50 % of the single-walled carbon nanotube material by weight of the total amount of single-walled carbon nanotube material in the packaging film; and
a thickness of at most about 50 % of the total thickness of the packaging film;
the packaging film of the providing step is unperforated; and

the exposing of the packaging film to the effective amount of radiation energy causes the packaging film to be perforated with a plurality of apertures.

43. The method of claim 1 wherein the packaging film comprises:
an outer layer of the film; and
one or more discontinuous regions supported by the outer layer of the film,
wherein the one or more discontinuous regions comprise at least a portion of the single-walled carbon nanotube material.
44. The method of claim 1 wherein the packaging film comprises:
an outer layer of the film; and
one or more discontinuous regions supported by the outer layer of the film,
wherein the one or more discontinuous regions comprise thermoplastic polymer and at least a portion of the single-walled carbon nanotube material.
45. A packaging film comprising at least one layer comprising:
100 weight parts of oxygen barrier polymer selected from one or more of ethylene/vinyl alcohol copolymer, polyvinyl alcohol, vinylidene chloride polymer, polyalkylene carbonate, polyester, polyacrylonitrile, and polyamide; and
at least about 0.001 weight parts of single-walled carbon nanotube material per 100 weight parts oxygen barrier polymer.
46. The film of claim 45 wherein the at least one layer comprises at least about 50% oxygen barrier polymer and at least about 0.001% single-walled nanotube material based on the weight of the at least one layer.
47. The film of claim 45 wherein the at least one layer comprises at least about 80% oxygen barrier polymer and at least about 0.1% single-walled nanotube material based on the weight of the at least one layer.

48. The film of claim 45 wherein the oxygen barrier polymer comprises ethylene/vinyl alcohol copolymer.

49. The film of claim 45 wherein the oxygen barrier polymer comprises vinylidene chloride polymer.

50. The film of claim 45 wherein the oxygen barrier polymer is selected from one or more of polyvinyl alcohol, polyalkylene carbonate, polyester, polyacrylonitrile, and polyamide.

51. The film of claim 45 wherein the packaging film of the providing step has an average transparency of at least about 85%.

52. A packaged food product comprising:
a package comprising the packaging film of claim 45 and defining an interior space;
a food product enclosed in the interior space of the package; and
a modified atmosphere enclosed in the interior space of the package.

53. A method of supplying a packaged food product comprising the following steps:
providing the packaged food product of claim 52; and
exposing the packaging film of the packaged food product to an amount of radiation energy effective to increase the oxygen transmission rate of the packaging film by at least about 100 cubic centimeters (at standard temperature and pressure) per square meter per day per 1 atmosphere of oxygen pressure differential measured at 0% relative humidity and 23°C.

54. A packaging film comprising:
at least one layer; and

one or more discontinuous regions supported by the at least one layer, wherein the one or more discontinuous regions comprise at least about 0.001 weight % of single-walled carbon nanotube material based on the weight of the film.

55. The film of claim 54 wherein the at least one layer is an outer layer of the film.

56. The film of claim 54 wherein the at least one layer is an internal layer of the film, whereby the one or more discontinuous regions are between at least two layers of the film.

57. The film of claim 54 wherein the one or more discontinuous regions comprise one or more thermoplastic polymers.

58. The film of claim 57 wherein the film comprises:

100 weight parts of oxygen barrier polymer selected from one or more of ethylene/vinyl alcohol copolymer, polyvinyl alcohol, vinylidene chloride polymer, polyalkylene carbonate, polyester, polyacrylonitrile, and polyamide; and

at least about 0.001 weight parts of single-walled carbon nanotube material per 100 weight parts oxygen barrier polymer.

59. The film of claim 58 wherein the one or more discontinuous regions comprise one or more printing inks.

60. A method of increasing the gas transmission rate of a packaging film comprising the steps of:

providing a packaging film comprising at least about 0.001 weight % of single-walled carbon nanotube material based on the weight of the film; and

exposing the packaging film to an amount of radiation energy effective to increase the water vapor transmission rate of the packaging film by at least about 5 grams/100 in².24hours (100% humidity, 23°C).

1. Abstract

A method of increasing the gas transmission rate of a packaging film comprises providing a packaging film that comprises at least about 0.001 weight % of single-walled carbon nanotube material based on the weight of the film. The packaging film is exposed to an amount of radiation energy effective to increase the oxygen transmission rate of the packaging film by at least about 100 cc (STP)/m². day (1 atm, 0% RH, 23°C).

2. Representative Drawing

Fig. 1

Fig. 1

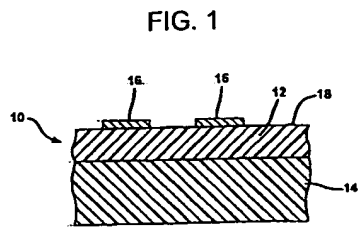


Fig. 2

